

3/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012448201 **Image available**

WPI Acc No: 1999-254309/199921

XRAM Acc No: C99-074334

Hair care composition comprises an optical brightener, hair care active, conditioned agent and/or fixative polymer

Patent Assignee: PROCTER & GAMBLE CO (PROC)

Inventor: LUO X; MAO H K; TIAN M; XIAOCHUN L

Number of Countries: 081 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9913845	A1	19990325	WO 97US16410	A	19970917	199921 B
AU 9743513	A	19990405	AU 9743513	A	19970917	199933
			WO 97US16410	A	19970917	
ZA 9808150	A	19990831	ZA 988150	A	19980907	199939
EP 1011615	A1	20000628	EP 97941650	A	19970917	200035
			WO 97US16410	A	19970917	
BR 9714977	A	20001024	BR 9714977	A	19970917	200058
			WO 97US16410	A	19970917	
CN 1275904	A	20001206	CN 97182451	A	19970917	200118
			WO 97US16410	A	19970917	
MX 2000002722	A1	20010101	MX 20002722	A	20000317	200166 N
JP 2001516706	W	20011002	WO 97US16410	A	19970917	200172
			JP 2000511471	A	19970917	

Priority Applications (No Type Date): WO 97US16410 A 19970917; MX 20002722
A 20000317

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9913845 A1 E 89 A61K-007/13

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU
CZ DE DK EE ES FI GB GE GH HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT
LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT
UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GH GR IE IT
KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

AU 9743513 A Based on patent WO 9913845

ZA 9808150 A 82 A61K-000/00

EP 1011615 A1 E A61K-007/13 Based on patent WO 9913845

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
NL PT SE

BR 9714977 A A61K-007/13 Based on patent WO 9913845

CN 1275904 A A61K-007/13

MX 2000002722 A1 A61K-007/06

JP 2001516706 W 110 A61K-007/13 Based on patent WO 9913845

Abstract (Basic): WO 9913845 A1

NOVELTY - A hair care composition comprises an optical brightener which alters the color of the hair by 0.2-15 units of a- and/or b-value and hair care active selected from deterative surfactant, conditioning agent and/or fixative polymer.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a

method of altering the color of the hair by applying an optical brightener or composition comprising as above to the hair.

USE - The optical brightener alters the color of the hair, while enhancing the shininess of the hair and protecting the hair from further damage.

pp; 89 DwgNo 1/1

Title Terms: HAIR; CARE; COMPOSITION; COMPRISE; OPTICAL; BRIGHTEN; HAIR; CARE; ACTIVE; CONDITION; AGENT; FIX; POLYMER

Derwent Class: D21; E19; E23; E24

International Patent Class (Main): A61K-000/00; A61K-007/06; A61K-007/13

International Patent Class (Additional): A61K-007/06

File Segment: CPI

JP4501

Citation 14

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-516706

(P2001-516706A)

(43) 公表日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード (参考)
A61K 7/13 7/06		A61K 7/13 7/06	4C083

審査請求 有 予備審査請求 有 (全110頁)

(21) 出願番号	特願2000-511471 (P2000-511471)
(86) (22) 出願日	平成9年9月17日 (1997.9.17)
(85) 翻訳文提出日	平成12年3月17日 (2000.3.17)
(86) 国際出願番号	PCT/US97/16410
(87) 国際公開番号	WO99/13845
(87) 国際公開日	平成11年3月25日 (1999.3.25)

(71) 出願人	ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、 ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、 プラザ (番地なし)
----------	---

(72) 発明者	ルオ、シャオチュン 日本国兵庫県神戸市東灘区向洋町中5-15-703
----------	---------------------------------------

(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)
----------	-----------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪の色を変化させる蛍光増白剤を包含するヘアケア組成物

(57) 【要約】

(a) 組成物が約0.2単位～約15単位のa値およびb値のいずれかまたは両方により適用される毛髪の色を変える量の蛍光増白剤、(b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質を包含するヘアケア組成物が開示される。蛍光増白剤を毛髪に適用することにより毛髪の色を変える方法も開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の：

(a) 約0.2単位～約1.5単位のa値およびb値のいずれかまたは両方だけ、組成物が適用される毛髪の色を変える量の蛍光増白剤と、

(b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質と、
を包含するヘアケア組成物。

【請求項2】 担体をさらに包含する請求項1記載のヘアケア組成物。

【請求項3】 前記a値およびb値のいずれかまたは両方の絶対値が小さくなる請求項1記載のヘアケア組成物。

【請求項4】 前記a値およびb値のいずれかまたは両方の絶対値が大きくなる請求項1記載のヘアケア組成物。

【請求項5】 前記b値が変わる請求項3記載のヘアケア組成物。

【請求項6】 前記b値が約0.5単位から約5単位まで変わる請求項5記載のヘアケア組成物。

【請求項7】 前記b値が変わる請求項4記載のヘアケア組成物。

【請求項8】 前記b値が約0.5単位から約5単位まで変わる請求項7記載のヘアケア組成物。

【請求項9】 前記a値が変わる請求項3記載のヘアケア組成物。

【請求項10】 前記a値が約0.5単位から約5単位まで変わる請求項9記載のヘアケア組成物。

【請求項11】 前記a値が変わる請求項4記載のヘアケア組成物。

【請求項12】 前記a値が約0.5単位から約5単位まで変わる請求項11記載のヘアケア組成物。

【請求項13】 前記a値がa値軸のゼロ点から約5単位内で変わり、前記b値がb値軸のゼロ点から約5単位内で変わる請求項1～12のいずれか1項記載のヘアケア組成物。

【請求項14】 前記ヘアケア組成物は染料を実質的に含有しない請求項1～12のいずれか1項記載のヘアケア組成物。

【請求項15】 前記蛍光増白剤はポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリン、イミダゾールおよびそれらの混合物からなる群から選択される請求項1～12のいずれか1項記載のヘアケア組成物。

【請求項16】 以下の：

(a) 毛髪に適用される場合に毛髪の重量の約1ppm～約2重量%であるような量の蛍光増白剤と、

(b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質と、を包含するヘアケア組成物であって、約0.2単位～約15単位のa値およびb値のいずれかまたは両方だけ、適用される毛髪の色を変えるヘアケア組成物。

【請求項17】 担体をさらに包含する請求項16記載のヘアケア組成物。

【請求項18】 前記毛髪に適用される場合に、前記蛍光増白剤は毛髪の重量の約10ppm～約1重量%であるような量で包含される請求項16記載のヘアケア組成物。

【請求項19】 前記毛髪に適用される場合に、前記蛍光増白剤は毛髪の重量の約100ppm～約0.3重量%であるような量で包含される請求項18記載のヘアケア組成物。

【請求項20】 前記ヘアケア組成物は染料を実質的に含有しない請求項16～19のいずれか1項記載のヘアケア組成物。

【請求項21】 前記蛍光増白剤はポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリン、イミダゾールおよびそれらの混合物からなる群から選択される請求項16～19のいずれか1項記載のヘアケア組成物。

【請求項22】 前記蛍光増白剤を毛髪に適用することによる毛髪の変色方法。

【請求項23】 前記蛍光増白剤は毛髪の重量の約1ppm～約2重量%の量で毛髪に適用される請求項22記載の毛髪の変色方法。

【請求項24】 蛍光増白剤はポリスチリルスチルベン、トリアジンスチル

ベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリン、イミダゾールおよびそれらの混合物からなる群から選択される請求項22記載の毛髪の変色方法。

【請求項25】 以下の：

(a) 約0.2単位～約1.5単位のa値およびb値のいずれかまたは両方だけ、組成物が適用される毛髪の色を変える量の蛍光増白剤と、

(b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質と、
を包含する組成物を毛髪に適用することによる毛髪の変色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[技術分野]

本発明は、毛髪の色を変える増白剤を含包するヘアケア組成物に関する。

【0002】

[発明の背景]

ダメージヘアにおいて自然の色および艶を取り戻したいという欲求、ならびに、より魅力的な毛髪の色に変えたいという欲求は広く保持されている。ダメージヘアは、外観が好ましくなく、取り扱いにくい毛髪と消費者には認識される。このような好ましくない外観としては、本来の色の变化および褪色、低光輝および低光沢が挙げられる。

【0003】

ダメージヘアの好ましくない外観を軽減するため、および魅力的な毛髪の色を達成するための一般的方法は、毛髪を所望の色に染色することである。染毛は、比較的長い期間、消費者に安定した毛髪の色を提供する。しかしながら、染毛は一般に時間がかかり、厄介かつ面倒である。染料は毛髪、頭皮および皮膚に対して化学的に苛酷でもあり得る。毛髪は、染色によってさらに損傷され得る。したがって、ヘアダイ製品は、毎日用いるには適切でない。さらに、染色は毛髪に光沢のない外観を残して、毛髪の見た目を低光輝性にする。

【0004】

上述に基づき、毎日使用可能で、毛髪の光輝性を増強しかつ毛髪のさらなる損傷から毛髪を保護しながら、毛髪の色を変え得る毛髪用組成物が必要である。

ヘアケアの分野において蛍光増白剤 (optical brightener)、あるいはそうでなければ蛍光増白剤 (fluorescent whitening agent)、蛍光増白剤 (fluorescent brightener) または蛍光染料 (fluorescent dye) といった名称で記載される化合物の使用は、当業界で、例えば米国特許第3,658,985号、米国特許第4,312,855号、カナダ国特許第1,255,603号、米国特許第3,577,528号、英国特許第1,328,108号、南ア国特許出願第676,049号、欧州特許公開第87,060号および英国特許第2,307,639号において既知である。

【0005】

毛髪の変色は、L、a、b色パラメーターにより技術的に測定され得る。a値およびb値のいずれかまたは両方がある程度変わると、ダメージヘアの好ましくない外観が軽減される、または毛髪色がさらに魅力的になるような方法によって毛髪の外観が変わったと人は認識する。毎日使用可能で、認識可能程度の変色を提供し得る毛髪用組成物が必要である。

既存の技術はいずれも、本発明の長所および利益のすべてを提供しない。

【0006】

[発明の概要]

本発明は、以下の：(a) 約0.2単位～約15単位のa値およびb値のいずれかまたは両方だけ、組成物が適用される毛髪の色を変える量の蛍光増白剤と、(b) 洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質と、を包含するヘアケア組成物に向けられる。

【0007】

本発明は、蛍光増白剤を毛髪に適用することにより、毛髪の変色方法にも向けられる。

本発明のこれらおよびその他の特徴、態様および利点は、本発明の開示内容を読むことにより当業者に明らかになる。

【0008】

[詳細な説明]

本明細書は、本発明を特に指示しそして明瞭に請求する特許請求の範囲で締めくくられるが、本発明は以下の説明からよりよく理解される、と考えられる。

パーセンテージはすべて、別記しない限り総組成物の重量による。比率はすべて、別記しない限り重量比である。本明細書中に言及される成分のパーセンテージ、比率およびレベルはすべて、別記しない限り、成分の実際量を基礎にしており、成分が市販製品として併合され得る溶媒、充填剤またはその他の物質を含まない。

【0009】

本明細書中では、「包含する」とは、最終結果に影響を及ぼさないその他の工程およびその他の成分が付加され得ることを意味する。この用語は、「からなる」および「本質的に～からなる」という用語を含む。

引用された参考文献はすべて、その記載内容を援用して本文の一部とする。いかなる参考文献の援用も、特許請求した本発明に対する従来技術としての利用可能性についてのいかなる確定に関する承認ではない。

【0010】

蛍光増白剤

蛍光増白剤は、紫外線を吸収し、可視光線の形態でエネルギーを再発光する化合物である。特に、本明細書中で有用な蛍光増白剤は、約1 nm～約420 nmの波長の吸光度、好ましくは大吸光度ピークと、約360 nm～約830 nmの波長の発光、好ましくは大発光ピークとを有し、この場合、大吸光度ピークは大発光ピークより短い波長を有する。さらに好ましくは、本明細書中で有用な蛍光増白剤は、約200 nm～約420 nmの波長で大吸光度ピークを、約400 nm～約780 nmの波長で大発光ピークを有する。蛍光増白剤は、約360 nm～約830 nmの波長の可視範囲で小吸光度ピークを有することもあり得る。蛍光増白剤 (optical brightener) は、当業界およびその他の産業において、その他の名称、例えば蛍光増白剤 (fluorescent whitening agent)、蛍光増白剤 (fluorescent brightener) または蛍光染料 (fluorescent dye) といった名称で記載され得る。

【0011】

適切なビヒクルを介して毛髪に適用される場合、本明細書中の蛍光増白剤は、3つの領域で毛髪に利益を提供する。第一に、本明細書中の蛍光増白剤は、可視範囲の光を発光することにより毛髪の色を変える。第二に、本明細書中の蛍光増白剤は、可視範囲の光を発光することにより毛髪の艶を増強する。第三に、本明細書中の蛍光増白剤は、紫外線を吸収することにより、紫外線から毛髪を保護する。

【0012】

蛍光増白剤は、概して、これらの独特の特徴を提供する芳香族およびヘテロ芳

香族系の構造を基礎にする。本発明で有用な蛍光増白剤は、本明細書中に後述するような基本構造により分類され得る。本明細書中で好ましい蛍光増白剤としては、ポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリンおよびイミダゾールが挙げられる。

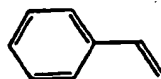
【0013】

ポリスチリルスチルベン

ポリスチリルスチルベンは、2つまたはそれ以上の以下の基本構造：

【0014】

【化1】



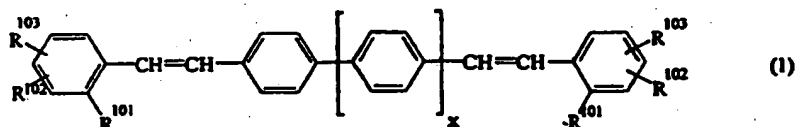
【0015】

を有する種類の化合物である。

本発明で有用なポリスチリルスチルベンとしては、式(1)、(2)および(3)を有するものが挙げられる：

【0016】

【化2】



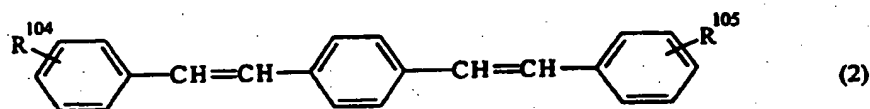
【0017】

(式中、 R^{101} はH、OH、 SO_3M 、 $COOM$ 、 OSO_3M 、 $OPO(OH)OM$ (ここで、MはH、Na、K、Ca、Mg、アンモニウム、モノー、ジー、トリーまたはテトラー $C_1 \sim C_{30}$ のアルキルアンモニウム、モノー、ジーまたはトリー $C_1 \sim C_{30}$ のヒドロキシルアルキルアンモニウムまたは $C_1 \sim C_{30}$ のアルキルおよび $C_1 \sim C_{30}$ のヒドロキシルアルキル基の混合物により二または三置換されるアンモニウム；あるいは $SO_2N(C_1 \sim C_{30}$ のアルキル) $_2$ 、 $O-(C_1 \sim C_{30}$ のアルキル)、CN、Cl、 $COO(C_1 \sim C_{30}$ のアルキル)、 $CON(C_1 \sim C_{30}$ のアルキル)

ル)₂またはO(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂X⁻ (ここで、X⁻は塩化物、臭化物、ヨウ化物、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、グリコール酸、乳酸塩、アクリル酸塩、メタンホスホン酸塩、亜リン酸塩、ジメチルまたはジエチル亜リン酸塩陰イオンである) ; CN、あるいは炭素数1~30のアルキルであり、R¹⁰² および R¹⁰³ は独立に、H、SO₃M (ここで、Mは前記と同様である) であり、xは0または1である ; この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有する ; 好ましくはxは1であり、R¹⁰¹ はSO₃Naであり、R¹⁰² および R¹⁰³ はHである ; この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する) ;

【0018】

【化3】

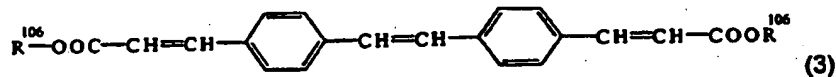


【0019】

(式中、R¹⁰⁴ および R¹⁰⁵ は独立に、CN、COO (C₁~C₃₀のアルキル)、CONHC₁~C₄のアルキルまたはCON (C₁~C₄のアルキル)₂であって、この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有し、好ましくはR¹⁰⁴ および R¹⁰⁵ は2-シアノであって、この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する) ; ならびに、

【0020】

【化4】



【0021】

(式中、各R¹⁰⁶ は独立にHまたは炭素数1~30のアルキルであって、この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向、好ましくはトランス-共平面配向を有する)。

【0022】

適切なポリスチリルスチルベンとしては、チノバル(Tinopal)CBS-Xの商

品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能なジナトリウム-1,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビスフェニル(C. I. 蛍光増白剤351)、ウルトラフオア(Ultraphor) RNの商品名でBASFから入手可能な1,4-ビス(2-シアノスチリル)ベンゼン(C. I. 蛍光増白剤199)が挙げられる。

【0023】

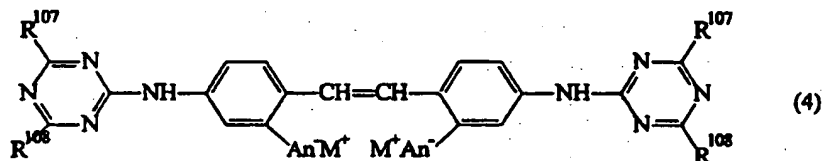
トリアジンスチルベン

トリアジンスチルベンは同一分子中にトリアジンおよびスチルベン構造の両方を有する種類の化合物である。

本発明で有用なトリアジンスチルベンとしては、下記式(4)を有するものが含まれる：

【0024】

【化5】



【0025】

式中、 R^{107} および R^{108} は独立に、フェニルアミノ、モノ-またはジスルホン化フェニルアミノ、モルホリノ、 $N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$ 、 NH_2 、 $N(C_1 \sim C_4 \text{ のアルキル})_2$ 、 OCH_3 、 Cl 、 $NH-(CH_2)_{1-4}SO_3H$ または $NH-(CH_2)_{1-4}OH$ であり、 An^- はカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩またはリン酸塩の陰イオンであり、 M は前述と同様であって、この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有する；好ましくは、 R^{107} が2,5-ジスルホフェニルアミノで、各 R^{108} がモルホリノである；あるいは各 R^{107} が2,5-ジスルホフェニルアミノで、各 R^{108} が $N(C_2H_5)_2$ である；あるいは R^{107} が3-スルホフェニルアミノで、各 R^{108} が $NH(CH_2CH_2OH)$ または $N(CH_2CH_2OH)_2$ である；あるいは各 R^{107} が4-スルホフェニルで、各 R^{108} が $N(CH_2CH_2OH)_2$ であって、各々の場合、スルホ基は SO_3M (ここで、 M はナトリウムである) である；この場合、化合物はトランス-

共平面配向を有する)。

【0026】

適切なトリアジンスチルベンとしては、チノバルUNPA-GXの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能な4,4'-ビス-[(4-アニリノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸、チノバルAMS-GXの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能な4,4'-ビス-[(4-アニリノ-6-モルホリン-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、チノバル5BM-GXの商品名でCiba Specialty Chemicalsから入手可能な4,4'-ビス-[(4-アニリノ-6-(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、4,4'-ビス-[(4,6-ジアニリノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、4,4'-ビス-[(4-アニリノ-6-メチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネート、4,4'-ビス-[(4-アニリノ-6-エチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジナトリウムスルホネートおよび4,4'-ビス-(4-フェニル-1,2,3-トリアゾール-2-イル)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸が挙げられる。

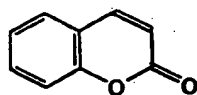
【0027】

ヒドロキシクマリン

ヒドロキシクマリンは、以下の基本クマリン構造を有し、少なくとも1つのヒドロキシ部分を有する種類の化合物である：

【0028】

【化6】



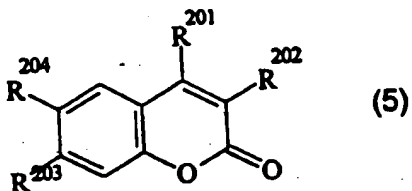
【0029】

本発明で有用なヒドロキシクマリンとしては、式(5)を有するものが含まれ

る：

【0030】

【化7】

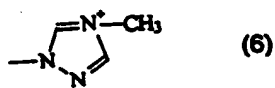


【0031】

(式中、 R^{201} はH、OH、Cl、 CH_3 、 CH_2COOH 、 CH_2SO_3H 、 CH_2OSO_3H または $CH_2OPO(OH)OH$ であり、 R^{202} はH、フェニル、 $COO-C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、グルコース、または下記式(6)の基であり：

【0032】

【化8】

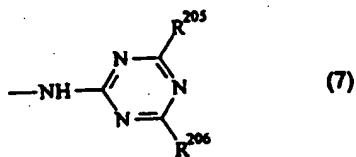


【0033】

R^{203} はOHまたは $O-C_1 \sim C_{30}$ のアルキルであり、および R^{204} はOHまたは $O-C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、グルコシドまたは下記式(7)の基であり：

【0034】

【化9】



【0035】

(式中、 R^{205} および R^{206} は独立に、フェニルアミノ、モノーまたはジスルホン化フェニルアミノ、モルホリノ、 $N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$ 、 NH_2 、 $N(C_1 \sim C_{30} \text{ のアルキル})_2$ 、 OCH_3 、Cl、 $NH-(CH_2)_{1-4}SO_3H$ または $NH-(CH_2)_{1-4}OH$ である)。

【0036】

適切なヒドロキシクマリンとしては、Wako Chemicalsから入手可能な6, 7-ジヒドロキシクマリン、Wako Chemicalsから入手可能な4-メチル-7-ヒドロキシクマリン、Wako Chemicalsから入手可能な4-メチル-6, 7-ジヒドロキシクマリン、Wako Chemicalsから入手可能なエスクリンおよびWako Chemicalsから入手可能なウンベリフェロン（4-ヒドロキシクマリン）が挙げられる

【0037】

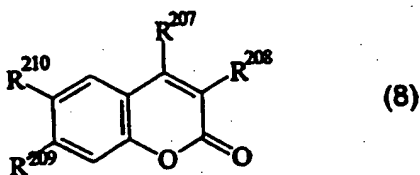
アミノクマリン

アミノクマリンは、基本クマリン構造を有し、少なくとも1つのアミノ部分を有する種類の化合物である。

本発明で有用なアミノクマリンとしては、式（8）を有するものが含まれる：

【0038】

【化10】



【0039】

（式中、 R^{207} はH、 C_1 、 CH_3 、 CH_2COOH 、 CH_2SO_3H 、 CH_2OSO_3H または $CH_2OPO(OH)OH$ であり、 R^{208} はH、フェニルまたは $COO-C_1 \sim C_{30}$ のアルキルであり、 R^{209} および R^{210} は独立に、H、 NH_2 、 $N(C_1 \sim C_{30}$ のアルキル) $_2$ 、 $NHC_1 \sim C_{30}$ のアルキルまたは $NHCO-C_1 \sim C_{30}$ のアルキルである）。

【0040】

適切なアミノクマリンとしては、カルコフルオル（Calcofluor）-RWPの商品名でBASFから入手可能な4-メチル-7, 7'-ジエチルアミノクマリン、カルコフルオル-LDの商品名でBASFから入手可能な4-メチル-7, 7'-ジメチルアミノクマリンが挙げられる。

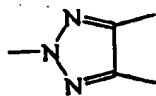
【0041】

トリアゾール

トリアゾールは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

【0042】

【化11】

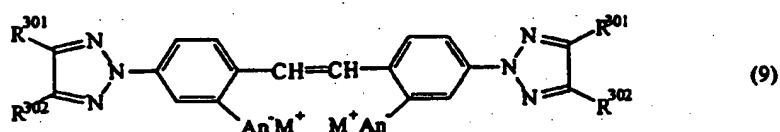


【0043】

本発明で有用なトリアゾールとしては、式(9)～(12)および(15)～(20)を有するものが挙げられる：

【0044】

【化12】

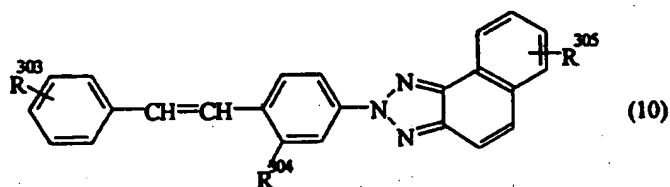


【0045】

(式中、 R^{301} および R^{302} は独立に、H、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、フェニルまたはモノスルホン化フェニルであり、An および M は前記と同様であって、この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有する；好ましくは R^{301} はフェニルであり、 R^{302} は H であり、M はナトリウムであって、この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する)；

【0046】

【化13】



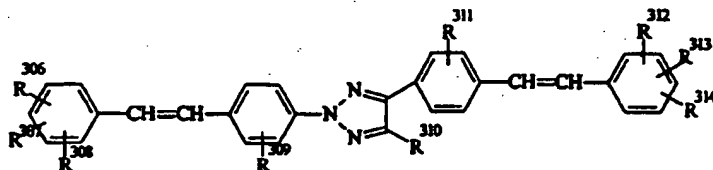
【0047】

(式中、 R^{303} は H または C_1 であり、 R^{304} は SO_3M 、 $SO_2N(C_1 \sim C_{30})$ のアルキル₂、 SO_2O フェニルまたは CN であり、 R^{305} は H、 SO_3M 、 $COOM$

、 OSO_3M または OPO(OH)OM であり、Mは前記と同様であって、この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有する；好ましくは R^{303} および R^{305} はHであり、 R^{304} は SO_3M （ここで、MはNaである）であって、この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する）；

【0048】

【化14】



(11)

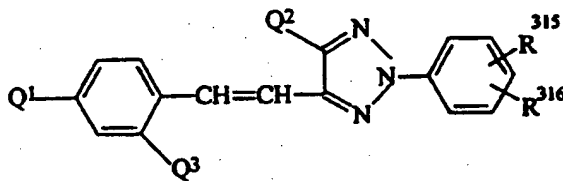
【0049】

（式中、 R^{306} および R^{312} は各々独立に、H、スルホン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミドであるか、カルボン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミドであるか、シアノ基、ハロゲン原子、非置換または置換のアルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキル、アルコキシ、アラルキル、アリール、アリールオキシ、アラルコキシまたはシクロアルキル基、2～3個の窒素原子若しくは1個の酸素原子および、1若しくは2個の窒素原子を含有する非置換または置換の5員複素環式環を示すか、あるいはそれらは R^{307} および R^{313} と一緒になって、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、メチレンオキシメチレンオキシ、トリメチレン、テトラメチレン、プロペニレン、ブテニレン若しくはブタジエニレン基を示し、 R^{307} および R^{313} は各々独立に、H、スルホン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミドであるか、カルボン酸基あるいはそれらの塩、エステル若しくはアミド、シアノ基、ハロゲン原子、非置換または置換のアルキルまたはアルコキシ基を示すか、あるいは R^{306} および R^{312} と一緒になって、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、メチレンオキシメチレンオキシ、トリメチレン、テトラメチレン、プロペニレン、ブテニレンまたはブタジエニレン基を示し、 R^{308} および R^{314} は各々独立に、H、ハロゲン原子あるいは非置換または置換アルキル基を示し、 R^{309} および R^{311} は各々独立に、H、ハロゲン原子、シアノ基、スルホン酸基あるいはそれらの塩、エステルまたはアミドであ

るか、またはカルボン酸基、あるいはそれらの塩、エステルまたはアミドを示し、 R^{310} は独立に、H、ハロゲン原子、シアノ基、スルホン酸基あるいはその塩、アルキル基、好ましくはヒドロキシ、炭素数1～30のアルコキシ、シアノ、ハロゲン、カルボキシ、スルホン酸基、アルコキシ部分が炭素数1～30のカルバルコキシ、フェニルまたはフェノキシを示し；アルコキシ基はヒドロキシ、炭素数1～30のアルコキシ、シアノ、ハロゲン、カルボキシ、アルコキシ部分の炭素数が1～30のカルバルコキシ、フェニルまたはフェノキシにより置換され得る；フェニル、フェニルアルキルまたはフェノキシ基はハロゲン、シアノ、カルボキシ、アルコキシ部分の炭素数が1～30のカルバルコキシ、スルホ、あるいは各々炭素数1～30のアルキルまたはアルコキシにより置換され得る；この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有し、考え得るシクロアルキル基は、好ましくは炭素数1～30のアルキルにより置換され得るシクロヘキシルおよびシクロペンチル基である；考え得る5員複素環式環は炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン、フェニル、カルボキシ、アルコキシ部分が炭素数1～30であるカルバルコキシ、シアノ、ベンジル、炭素数1～30のアルコキシ、フェノキシまたはスルホを置換基として含有し得る一方で、トリアゾールおよびオキサゾール基の2つの隣接置換基と一緒に置換または非置換融合ベンゼン核を形成し得る ν -トリアゾール、オキサゾールまたは1, 3, 4-オキシアゾール基であって、この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する）；

【0050】

【化15】



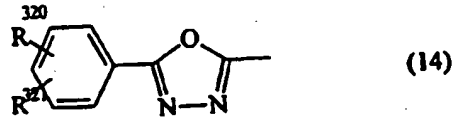
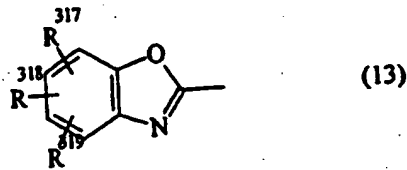
(12)

【0051】

(式中、 Q^1 は環系(13)または(14)を意味し；

【0052】

【化16】

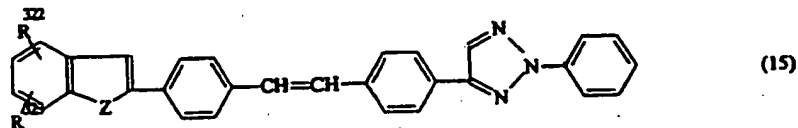


【0053】

R³¹⁷ はH、炭素数1～30のアルキル、シクロヘキシル、アルキル部の炭素数が1～30のフェニルアルキル、フェニル、炭素数1～30のアルコキシまたはC1を示すか、あるいはR³¹⁸ と一緒になって炭素数3～30のアルキレンを示し、R³¹⁸ はHまたは炭素数1～30のアルキルを示すか、またはR³¹⁷ と一緒になって炭素数3～30のアルキレンを示し、R³¹⁹ はHまたはメチルを示し、R³²⁰ はH、炭素数1～30のアルキル、フェニル、炭素数1～30のアルコキシまたはC1を示し、あるいはR³²¹ と一緒になって融合ベンゼン環を示し、R³²¹ はHまたはC1を示すか、あるいはR³²⁰ と一緒になって融合ベンゼン環を示し、R³¹⁵ はH、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のアルコキシまたはC1を示し、R³¹⁶ はHまたはC1を示し、Q²はH、C1、炭素数1～30のアルキルまたはフェニルを示し、Q³はHまたはC1を示す；この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面配向を有する）；

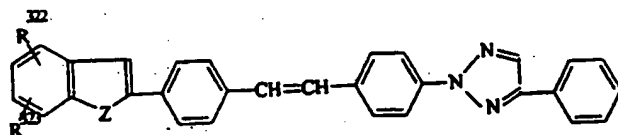
【0054】

【化17】



【0055】

【化18】



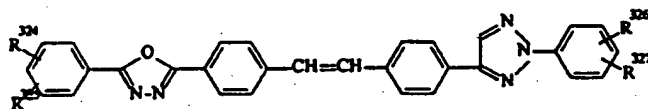
(16)

【0056】

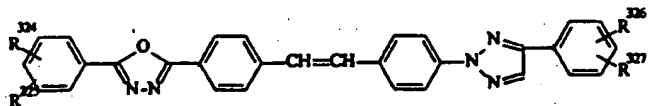
(式中、 R^{322} はH、C1、メチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシルまたはメトキシを示し、 R^{323} はHまたはメチルを示し、ZはOまたはSを示す；この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面配向を有する)；ならびに、

【0057】

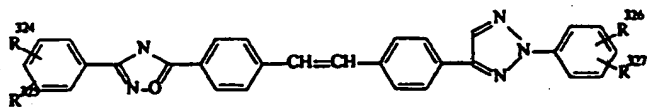
【化19】



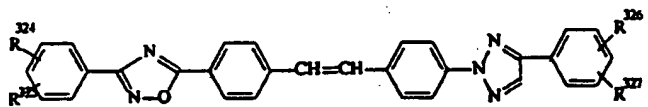
(17)



(18)



(19)



(20)

【0058】

(式中、 R^{324} はH、C1、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のフェニルアルキル、フェニルまたは炭素数1～30のアルコキシを示し、あるいは R^{324} は R^{325} と一緒になって融合ベンゼン基を示し、 R^{325} はHまたはメチルを示すか、 R^{325} は R^{324} と一緒になって融合ベンゼン基を示し、 R^{326} はH、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のアルコキシ、C1、炭素数1～30のカルバルコキシまたは炭素数1～30のアルキルスルホニルを示し、 R^{327} はH、C1、メチルまたはメトキシを示す；この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面配向を有する)。

【0059】

適切なトリアゾールとしては、チノバルRBSの商品名でCiba Specialty Che

icalsから入手可能な2-(4-スチリル-3-スルホフェニル)-2H-ナフト

[1,2-d]トリアゾール(C. I. 蛍光増白剤46)が挙げられる。

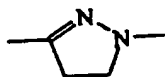
【0060】

ピラゾリン

ピラゾリンは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

【0061】

【化20】

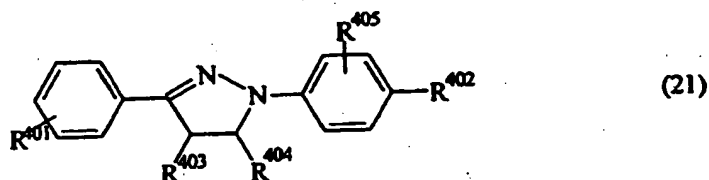


【0062】

本発明で有用なピラゾリンとしては、式(21)～(23)を有するものが挙げられる：

【0063】

【化21】

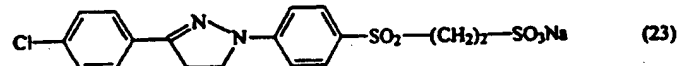


【0064】

(式中、 R^{401} はH、Clまたは $N(C_1\sim C_{30}$ のアルキル) $_2$ であり、 R^{402} はH、Cl、 SO_3M 、 SO_2NH_2 、 $SO_2NH-(C_1\sim C_{30}$ のアルキル)、 $COO-C_1\sim C_{30}$ のアルキル、 $SO_2-C_1\sim C_{30}$ のアルキル、 $SO_2NH(CH_2)_{1-4}N^+(C_1\sim C_{30})_3$ または $SO_2(CH_2)_{1-4}N^+H(C_1\sim C_{30})_2An^-$ であり、 R^{403} および R^{404} は同一もしくは異なっていて、各々がH、 $C_1\sim C_{30}$ のアルキルまたはフェニルであり、 R^{405} はHまたはClである； An^- およびMは前述と同様であり、好ましくは R^{401} はClで、 R^{402} は $SO_2CH_2CH_2N^+H(C_1\sim C_4$ のアルキル) $_2An^-$ (式中、 An^- は亜リン酸塩である)であり、 R^{403} 、 R^{404} および R^{405} は各々Hである)；そして、式(22)および式(23)は以下の通りである。

【0065】

【化22】



【0066】

適切なピラゾリンとしては、ブランコフォア (Blankophor) DCBの商品名で Bayerから入手可能な 1-(4-アミドスルホニルフェニル)-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン (C. I. 蛍光増白剤 121)、1-[4-(2-スルホエチルスルホニル)フェニル]-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン、1-[4-(2-スルホエチルスルホニル)フェニル]-3-(3,4-ジクロロ-6-メチルフェニル)-2-ピラゾリン、1-<4-(N-[3-(N,N,N-トリメチルアンモニオ)プロピル]アミドスルホニル}フェニル>-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリンメチルスルフェートおよび 1-<4-(2-[1-メチル-2-(N,N-ジメチルアンモニオ)エトキシ]エチルスルホニル}フェニル>-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリンメチルスルフェートが挙げられる。

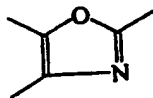
【0067】

オキサゾール

オキサゾールは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

【0068】

【化23】

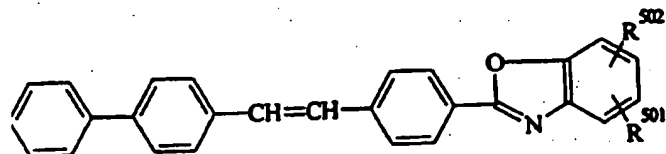


【0069】

本発明で有用なオキサゾールとしては、式 (24)、(25)、(26) および (27) を有するものが挙げられる：

【0070】

【化24】



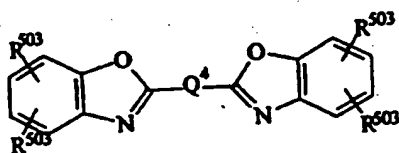
(24)

【0071】

(式中、 R^{501} および R^{502} は独立に、 H 、 C_1 、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキルまたは S
 $O_2 - C_1 \sim C_{30}$ のアルキルであって、この場合、化合物はトランス-共平面配向
 またはシス-共平面配向を有する；好ましくは R^{501} は $4-CH_3$ であり、 R^{502}
 は $2-CH_3$ であって、この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する)；

【0072】

【化25】



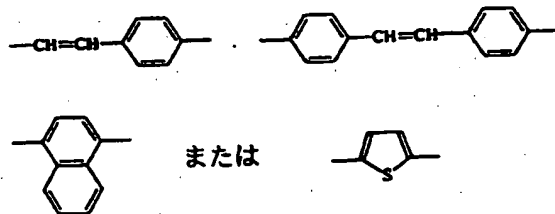
(25)

【0073】

(式中、 R^{503} は独立に、 H 、 $C(CH_3)_3$ 、 $C(CH_3)_2$ -フェニル、 $C_1 \sim C_{30}$ の
 アルキルまたは $COO - C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、好ましくは H であり、 Q^4 は $-C$
 $H=CH-$ ；

【0074】

【化26】

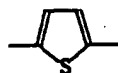


【0075】

好ましくは

【0076】

【化27】

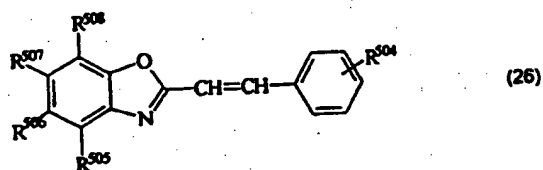


【0077】

であるか、各環中の基 R^{503} の一方は2-メチルであり、基 R^{503} の他方Hであり、 Q^4 は $-CH=CH-$ である；あるいは各環中の一の方の基 R^{503} は $2-C(CH_3)_3$ であり、基 R^{503} の他方はHである；この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向、好ましくはトランス-共平面配向を有する）；

【0078】

【化28】

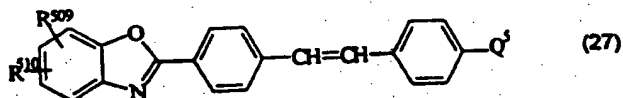


【0079】

（式中、 R^{504} はCN、 Cl 、 $COO-C_1 \sim C_{30}$ のアルキルまたはフェニルである； R^{505} および R^{506} は融合ベンゼン環を形成するのに必要な原子であるか、あるいは R^{506} および R^{508} は独立に、Hまたは $C_1 \sim C_{30}$ のアルキルである； R^{507} はH、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキルまたはフェニルである；この場合、化合物はトランス-共平面配向またはシス-共平面配向を有する；好ましくは R^{504} は4-フェニル基であり、 $R^{505} \sim R^{508}$ の各々はHである；この場合、化合物はトランス-共平面配向を有する）；ならびに、

【0080】

【化29】



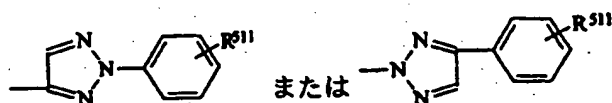
【0081】

（式中、 R^{509} はH、 Cl 、炭素数1～30のアルキル、シクロヘキシル、アル

キル部分の炭素数が1～3のフェニルアルキル、フェニルまたは炭素数1～30のアルコキシを示し、 R^{510} はHまたは炭素数1～30のアルキルを示し、 Q^5 は以下の基を示す：

【0082】

【化30】



【0083】

(式中、 R^{511} はH、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のアルコキシ、C1、炭素数1～30のカルバルコキシ、非置換スルファモイルあるいは炭素数1～30のアルキルまたはヒドロキシアリルにより一置換または二置換されたスルファモイルを示すか、あるいは炭素数1～30のアルキルスルホニルを示す；この場合、化合物はトランスー共平面配向またはシスー共平面配向、好ましくはトランスー共平面配向を有する))。

【0084】

適切なオキサゾールとしては、4,4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベンおよび2-(4-メトキシカルボニルスチリル)ベンズオキサゾールが挙げられる。

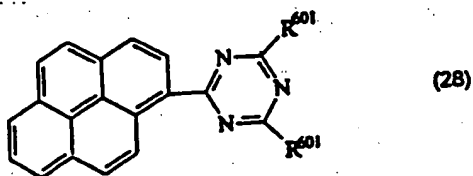
【0085】

ピレン

本発明で有用なピレンとしては、式(28)および(29)を有するものが挙げられる：

【0086】

【化31】

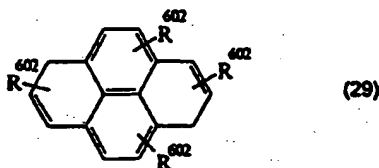


【0087】

(式中、 R^{601} は各々独立に、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ、好ましくはメトキシである) ; および

【0088】

【化32】



【0089】

(式中、 R^{602} は各々独立に、H、OHまたは SO_3M (式中、Mは前記と同様である)、スルホン化フェニルアミノまたはアニリノである)。

【0090】

適切なピレンとしては、フルオライト (Fluolite) XMFの商品名の2, 4-ジメトキシ-6-(1'-ビレニル)-1, 3, 5-トリアジン (C. I. 蛍光増白剤179)、8-ヒドロキシ-1, 3, 6-ピレントリルスルホン酸 (D & C グリーンNo. 8) および3-ヒドロキシ-5, 8, 10-トリスルファニリックピレンが挙げられる。

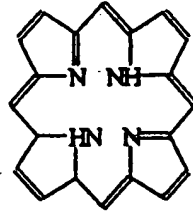
【0091】

ポルフィリン

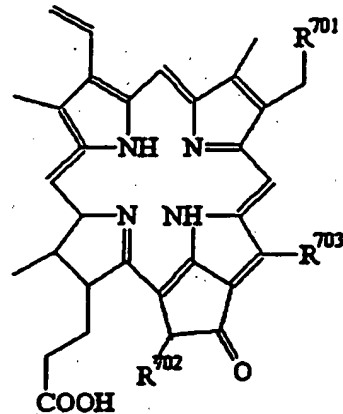
本発明で有用なポルフィリンとしては、式(30)、(31)および(32)を有するものが挙げられる：

【0092】

【化33】



(30)



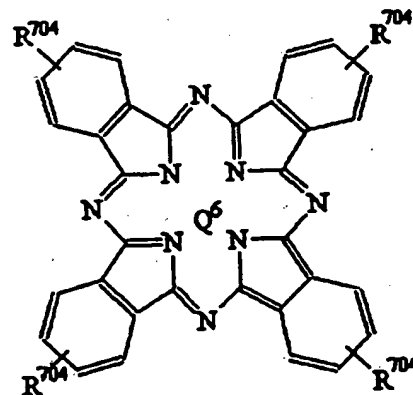
(31)

【0093】

(式中、 R^{701} は CH_3 または CHO であり、 R^{702} は H または $COOC_1 \sim C_{30}$ のアルキルであり、 R^{703} は H または炭素数1～30のアルキル基である)；ならびに

【0094】

【化34】



(32)

【0095】

(式中、 R^{704} は各々独立に、 H 、 SO_3M 、 $COOM$ 、 OSO_3M または $OPO(OH)OM$ (ここで M は前記と同様である)、ハロゲン化物または炭素数1～30のアルキルであり； Q^6 は Cu 、 Mg 、 Fe 、 Cr 、 Co または陽イオン電荷

を有するそれらの混合物である)。

適切なポルフィリンとしては、Wako Chemicalsから入手可能なポルフィリンおよびWako Chemicalsから入手可能な第二銅フタロシアニンが挙げられる。

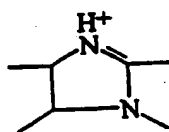
【0096】

イミダゾール

イミダゾールは、以下の基本構造を有する種類の化合物である：

【0097】

【化35】

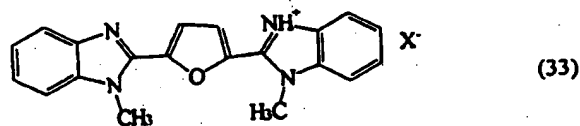


【0098】

本発明で有用なイミダゾールとしては、式(33)を有するものが挙げられる

【0099】

【化36】



【0100】

(式中、X⁻は前記と同様である)

【0101】

適切なイミダゾールとしては、C. I. 蛍光増白剤352、またはCiba Speciality Chemicalから入手可能なUv tex ATの商品名を有するものが挙げられる。

【0102】

本明細書中の蛍光増白剤は、組成物が適用される毛髪の色を変える量で包含される。色は、3つの独立変数、即ち明度、色相および彩度に関して記載され得る。本発明では、変色程度は、マクベス1500反射測色計(Kollmorgen Corpora

tionより供給)によりまたはミニスキャン (Miniscan) XE分光光度計 (Hunter Associates Laboratoryより供給) で測定されたスペクトルデータから算出された測色データを用いて、色パラメーターの単位により測定される。色パラメーターは、図1に示したように「L、a、b色座標」で適切に説明される。「L、a、b色座標」は、3つのパラメーターL、aおよびbを基礎にして、如何なる物質の色をも説明する。パラメーター「L」は、明度の測定値で、0 (全黒) から100 (全白) までの範囲である。パラメーター「a」および「b」は、赤色性 (正のa)、緑色性 (負のa) の程度、および黄色性 (正のb)、青色性 (負のb) の程度による色相および彩度を示す。パラメーター「a」および「b」は、白色、灰色および黒色のような無彩色 (neutral color)、即ち色相を有さない色に関してはともにゼロである。a および b の絶対値が高いほど、彩度および色度の高い色になる。a 値の範囲は、純緑色を示す-50から純赤色を示す+50まで変わる。b 値の範囲は、純青色を示す-50から純黄色を示す+50まで変わる。

【0103】

蛍光増白剤は、a 値、b 値およびそれらの混合物からなる群から選択される色パラメーター約0.2単位~約1.5単位だけ、組成物が適用された毛髪の色を変える量で包含される。色変化の程度が、約0.2単位~約1.5単位のa 値、b 値またはその両方である場合、ダメージヘアの好ましくない外観が軽減され、または毛髪の色がより魅力的になったという様に毛髪の色が変わったと認識する。人目を引く、さらに好適な変化のために、蛍光増白剤は、a 値およびb 値のいずれかまたは両方約0.5単位~約1.0単位だけ、組成物が適用される毛髪の色を変える量で包含される。

【0104】

毛髪の色は、より無彩色 (achromatic color)、あるいはより高彩度または高色度の色へ変わり得る。a 値および/またはb 値の絶対値を低減する方向に色が変わえられる場合、毛髪の色は暗くなる。このような変化は、魅力的および/または無傷の髪として真っ黒な毛髪を考えている消費者には有効であり得る。一方、毛髪の色がa 値またはb 値のいずれかまたは両方の絶対値を増大する方向に変え

られる場合、毛髪はより高い彩度および色度の色に変えられる。このような変化は、高い彩度および高色度の色を魅力的と考える消費者には有効であり得る。蛍光増白剤の種類および量は、目標とする程度および種類の色変化を提供するそれらの吸光/発光スペクトルによって選択される。目標となる程度および種類の色変化を提供するために、2つまたはそれ以上の蛍光増白剤が組成物中に含まれ得る。このような毛髪の色変化は、毛髪に染料を適用することによっても成し遂げ得る、ということは当業者には既知である。本発明では、いかなる染料の助けも借りずに目標となる程度および種類の色変化が成し遂げられる。任意に、染料は、毛髪に損傷または光沢の曇りを引き起こさない量で本発明の組成物中に含まれ得る。しかしながら、染料は必須構成成分ではない。

【0105】

毛髪の任意の色は、L、a、b色パラメーターにより説明され得る。本発明の組成物は、任意の色パラメーターを有する毛髪の色を変え得る。好ましくは、色の変化は、a値軸およびb値軸のゼロ点から20単位以内で起こる。色の変化は、変化がa値軸およびb値軸のゼロ点から10単位、好ましくは5単位以内である場合、特に著しい。

【0106】

ヘアケア組成物に含まれるべき蛍光増白剤の特定量は、蛍光増白剤の特徴、蛍光増白剤が含まれる製品形態および、組成物に含まれるその他の構成成分によって変わる。例えば、相対的に強い発光を示す蛍光増白剤は、比較的低い発光を示すものより少量で色パラメーターを変える。別の例では、毛髪に残留されることが目的の製品形態は、毛髪からリンスオフされることを目指す製品形態のものより少量の蛍光増白剤で処方され得る。別の例では、毛髪への強力な沈着を提供する構成成分を含む組成物は、このような構成成分を含まない組成物より少量の蛍光増白剤を有し得る。組成物は、好ましくは、毛髪に適用される蛍光増白剤が毛髪の重量の約1ppm～約2重量%、好ましくは10ppm～約1重量%、さらに好ましくは100ppm～約0.3重量%であるよう処方される。好ましくは、蛍光増白剤は本明細書中では、約0.001%～約20%、さらに好ましくは約0.01%～約10%の重量レベルで本発明のヘアケア組成物に含まれ

る。

【0107】

蛍光増白剤を含む本明細書中の本発明のヘアケア組成物は、3つの領域で毛髪に利点を提供する。第一に、本明細書中では蛍光増白剤は、前述で詳述したように、可視範囲の発光により毛髪の色を変える。第二に、蛍光増白剤は、本明細書中では、可視範囲の発光により毛髪の色を増強する。第三に、蛍光増白剤は、本明細書中では、紫外線を吸光することにより紫外線から毛髪を守る。

【0108】

本発明のヘアケア組成物は、毎日使用できる。本発明の組成物の毎日の反復使用により、毛髪の色変化の作用が増強される。一方、本発明の組成物により変えられる毛髪の色は、1〜約数回の定期的シャンプーによる毛髪のクレンジングによって、その元の色に戻り得る。

【0109】

ヘアケア活性物質

本発明のヘアケア組成物は、製品の形態および機能の特徴付けする構成成分を包含する。本明細書で有用な製品形態としては、そのすべてがリンスオフまたはリーブオン便益を意図され得るシャンプー、コンディショナー、トリートメント、ムース、スプレー、ローション、ゲルおよびクリーム製品が挙げられるが、これらに限定されない。ここで有用な製品機能は、クリーニング、コンディショニングおよびスプレー製品を含むが、これらに限定されない。これらの製品を製造するために、洗浄性界面活性剤、コンディショニング剤、定着性ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるヘアケア活性物質が包含される。ヘアケア活性物質およびそれらのレベルは、製品の所望の特徴によって、当業者に選択される。

【0110】

洗浄性界面活性剤

本明細書中では組成物は、洗浄性界面活性剤を含み得る。洗浄性界面活性剤は、本明細書中では、毛髪をクレンジングするのに適したものである。本明細書中で有用な洗浄性界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、両性および双性イ

オン性界面活性剤ならびに非イオン性界面活性剤が挙げられる。

洗浄性界面活性剤は、存在する場合には、好ましくは組成物の約0.01重量%～約75重量%のレベルで含まれる。2つまたはそれ以上の界面活性剤を用い得る。

【0111】

陰イオン性界面活性剤

本明細書中で有用な陰イオン性界面活性剤のとしては、アルキルおよびアルキルエーテルスルフェートが挙げられる。これらの物質は、それぞれ式 ROSO_3M および $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{SO}_3\text{M}$ （式中、Rは炭素数約8～約30のアルキルまたはアルケニルであり、xは1～約10であり、Mは水素または陽イオン、例えばアンモニウム、アルカノールアンモニウム（例えばトリエタノールアンモニウム）、一価金属陽イオン（例えばナトリウムおよびカリウム）、または多価金属陽イオン（例えばマグネシウムおよびカルシウム）である）を有する。好ましくは、Mは、陰イオン性界面活性剤構成成分が水溶性であるよう選択されるべきである。単数または複数の陰イオン性界面活性剤は、クラフト温度が約15℃以下、好ましくは約10℃以下、さらに好ましくは約0℃以下であるよう選択されるべきである。陰イオン性界面活性剤が本発明の組成物中に溶解することも好ましい。

【0112】

クラフト温度は、イオン性界面活性剤の溶解度が結晶格子エネルギーおよび水和熱により確定されるようになる点を指し、温度の上昇に伴って溶解度がシャープで不連続的に増大する点に対応する。各種の界面活性剤は、それ独自のクラフト温度を有する。イオン性界面活性剤に関するクラフト温度は、概して、当業界で周知でありかつ理解されている（例えば、Myers, Drew, Surfactant Science and Technology, pp.82-85, VCH Publishers, Inc. (New York, New York, USA), 1988 (ISBN 0-89573-399-0) 参照）（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）。

【0113】

上述のアルキルおよびアルキルエーテルスルフェートでは、好ましくは、Rは

アルキルおよびアルキルエーテルスルフェートの両方において、約8～約18の炭素数を有する。アルキルエーテルスルフェートは、典型的には炭素数が約8～約24である、エチレンオキシドと一価アルコールの縮合生成物として生成される。アルコールは、脂肪、例えばヤシ油、パーム油、獣脂（タロウ）等から得ることができ、またはアルコールは合成であり得る。ヤシ油およびパーム油から得られるラウリルアルコールおよび直鎖アルコールが、本明細書中では好ましい。このようなアルコールを、1～約10、特に約3モル比のエチレンオキシドと反応させて、例えばアルコール1モル当たり平均3モルのエチレンオキシドを有するその結果生じた分子種の混合物を硫酸塩にし、中和する。

【0114】

用い得るアルキルエーテルスルフェートの特定の例は、ココナツアルキルトリエチレングリコールエーテルスルフェート；獣脂アルキルトリエチレングリコールエーテルスルフェートおよび獣脂アルキルヘキサオキシエチレンスルフェートのナトリウムおよびアンモニウム塩である。非常に好ましいアルキルエーテルスルフェートは、個々の化合物の混合物を包含するものであり、前記混合物は炭素数約8～約16の平均アルキル鎖長および1～約4モルのエチレンオキシドの平均エトキシル化度を有する。このような混合物は、0重量%～約20重量%のC₁₂₋₁₃の化合物、約60重量%～約100重量%のC₁₄₋₁₅₋₁₆の化合物、0重量%～約20重量%のC₁₇₋₁₈₋₁₉の化合物、約3重量%～約30重量%のエトキシル化度0の化合物、約45重量%～約90重量%のエトキシル化度1～約4の化合物、約10重量%～約25重量%のエトキシル化度約4～約8の化合物および、約0.1重量%～約15重量%のエトキシル化度が約8より大きい化合物も包含する。

【0115】

その他の適切な陰イオン性界面活性剤は、一般式 $[R^1-SO_3-M]$ （式中、 R^1 は、炭素数約8～約24、好ましくは約8～約18の直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素基からなる群から選択され、Mは本節に前述した通りである）の有機硫酸反応生成物の水溶性塩である。このような界面活性剤の例は、メタンの炭化水素の有機硫酸反応生成物の塩、例えば炭素数約8～約24、好ましく

は約8～約18のイソ、ネオおよびn-パラフィン、ならびに既知のスルホン化法、例えば漂白および加水分解により得られるスルホン化剤、例えば SO_3 、 H_2SO_4 である。アルカリ金属およびアンモニウムスルホン化 C_{8-18} のn-パラフィンが好ましい。

【0116】

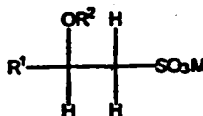
さらにその他の適切な陰イオン性界面活性剤は、イセチオン酸でエステル化され、水酸化ナトリウムで中和された脂肪酸の反応生成物であり、この場合、例えば脂肪酸はヤシ油またはパーム油から得られる；あるいは脂肪酸が例えばヤシ油から得られる場合は、メチルタウリドの脂肪酸アミドのナトリウムまたはカリウム塩である。その他の同様の陰イオン性界面活性剤は、米国特許第2,486,921号、第2,486,922号および第2,396,278号（これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されている。

【0117】

シャンプー組成物中に用いるのに適した別の種類の陰イオン性界面活性剤は、 β -アルキルオキシアルカンスルホネートである。これらの化合物は、以下の式を有する：

【0118】

【化37】



【0119】

（式中、 R^1 は炭素数約6～約20の直鎖アルキル基であり、 R^2 は炭素数約1（好ましい）から約3の低級アルキル基であり、Mは本明細書中に前述したとおりである）。シャンプー組成物中に用いるのに適した多数のその他の陰イオン性界面活性剤が、McCutcheon's, Emulsifiers and Detergents, 1989 Annual, published by M.C. Publishing Co. および米国特許第3,929,678号（これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されている。シャンプー組成物中に用いるための好ましい陰イオン性界面活性剤としては、アンモニウムラウリル

スルフェート、アンモニウムラウレススルフェート、トリエチルアミンラウリル
スルフェート、トリエチルアミンラウレススルフェート、トリエタノールアミン
ラウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウレススルフェート、モノエタ
ノールアミンラウリルスルフェート、モノエタノールアミンラウレススルフェー
ト、ジエタノールアミンラウリルスルフェート、ジエタノールアミンラウレスス
ルフェート、ラウリックモノグリセリドナトリウムスルフェート、ナトリウムラ
ウリルスルフェート、ナトリウムラウレススルフェート、カリウムラウリルスル
フェート、カリウムラウレススルフェート、アンモニウムココイルスルフェート
、アンモニウムラウロイルスルフェート、ナトリウムココイルスルフェート、ナ
トリウムラウロイルスルフェート、カリウムココイルスルフェート、カリウムラ
ウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウリルスルフェート、トリエタノ
ールアミンラウリルスルフェート、モノエタノールアミンココイルスルフェート
、モノエタノールアミンラウリルスルフェート、ナトリウムトリデシルベンゼン
スルホネートおよびナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ならびにそれら
の混合物が挙げられる。

【0120】

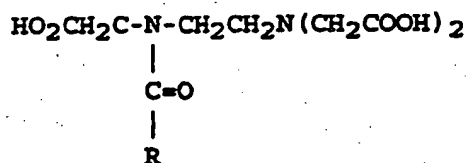
本明細書中で用いるためのその他の陰イオン性界面活性剤としては、多親水性
陰イオン性界面活性剤が挙げられる。「多親水性」とは、本明細書中では、親水
性の性質を提供する少なくとも2個の親水性基を有する界面活性剤を意味する。
本明細書中で有用な多親水性界面活性剤は、分子中に少なくとも2個の親水性基
を有するものだけであり、1個の親水性基を有するだけのものは包含しないもの
とする。1分子の多親水性陰イオン性界面活性剤は、本明細書中では、同一親水
性基または異なる親水性基を包含し得る。特に、多親水性陰イオン性界面活性剤
は、カルボキシ、ヒドロキシ、スルフェート、スルホネートおよびホスフェート
からなる群から選択される少なくとも1つの基を包含する。適切な多親水性陰イ
オン性界面活性剤は、少なくとも1つのカルボキシ、スルフェートまたはスルホ
ネート基を包含するものであり、さらに好ましくは少なくとも1つのカルボキシ
基を包含するものである。

【0121】

多親水性陰イオン性界面活性剤の例としては、N-アシル-L-グルタメート、例えばN-ココイル-L-グルタメートおよびN-ラウロイル-L-グルタメート、ラウルイミノジプロピオネート、N-アシル-L-アスパルテート、ジ- (N-ラウロイルN-メチルタウレート)、ポリオキシエチレンラウリルスルホスクシネート、ジナトリウムN-オクタデシルスルホスクシネート；ジナトリウムラウリルスルホスクシネート；ジアンモニウムラウリルスルホスクシネート；テトラナトリウムN-(1,2-ジカルボキシエチル)-N-オクタデシルスルホスクシネート；ナトリウムスルホコハク酸のジアミルエステル；ナトリウムスルホコハク酸のジヘキシルエステル；およびナトリウムスルホコハク酸のジオクチルエステル、ならびに2-ココアルキルN-カルボキシエチルN-カルボキシエトキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウロアンフォヒドロキシプロピルスルホネート、ココグリセリルエーテル塩、ココグリセリドスルフェート、ラウロイルイセチオネート、ラウロアンフォアセテート、並びに次式を有するものが含まれるが、これらに限定されない：

【0122】

【化38】



【0123】

(式中、Rは炭素数8～18のアルキルである)。その他の多親水性陰イオン性界面活性剤としては、炭素数約10～約24のオレフィンスルホネートが挙げられる。「オレフィンスルホネート」という用語は、本明細書で用いる場合、反応で形成された任意のスルホンが加水分解されて、対応するヒドロキシーアルカンスルホネートを生じるような条件下で、非錯化三酸化硫黄を用いたα-オレフィンのスルホン化とその後の酸性反応混合物の中和により生成され得る化合物を意味する。三酸化硫黄は液体または気体であり得るし、通常は（しかし、必ずというわけではない）、不活性希釈剤により、例えば液体形態で用いられる場合には

液体SO₂、塩素化炭化水素等により、あるいは気体形態で用いられる場合には空気、窒素、気体SO₂等により希釈される。オレフィンスルホネートが得られる α -オレフィン、炭素数約8～約24、好ましくは約10～約16のモノオレフィンである。好ましくは、それらは直鎖オレフィンである。真のアルケンスルホネートおよび、ある割合のヒドロキシアлкァンスルホネートの他に、反応条件、反応体の割合、出発オレフィンの性質およびオレフィンストック中の不純物、ならびにスルホン化工程中の副反応によって、オレフィンスルホネートは少量のその他の物質、例えばアルケンジスルホネートを含有し得る。前記の種類の特定の α -オレフィンスルホネート混合物は、米国特許第3,332,880号 (Pfaffmer and Kessler, 1967年7月25日発行) (この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする) に記載されている。

【0124】

別の種類の多親水性陰イオン性界面活性剤は、アミノ酸化合物の基本的な化学構造を有する、即ち天然アミノ酸の1つの構造構成成分を含有する界面活性剤であるアミノ酸界面活性剤である。いくつかの界面活性剤は多親水性陰イオン性界面活性剤およびアミノ酸界面活性剤の両方とみなされ得る、と当業者に理解されている。これらの界面活性剤は、適切な陰イオン性界面活性剤である。

【0125】

アミノ酸界面活性剤の例としては、N-ココイルアラニネート、N-アシル-N-メチル- β -アラネート、N-アシルサルコシネート、N-アルキルアミノプロピオネートおよびN-アルキルイミノジプロピオネートが挙げられるが、これらに限定されず、特定の例としては、N-ラウリル- β -アミノプロピオン酸またはそれらの塩、およびN-ラウリル- β -イミノジプロピオネート、N-アシル-DL-アラニネート、ナトリウムラウリルサルコシネート、ナトリウムラウロイルサルコシネート、ラウリルサルコシン、ココイルサルコシン、N-アシル-N-メチルタウレート、ラウロイルタウレートおよびラウロイルラクチレートが挙げられる。

【0126】

適切な市販の陰イオン界面活性剤は、商品名アミソフト (AMISOFT) CT-1

2SのN-アシル-L-グルタメート、商品名アミライト (AMILITE) GCK-12のN-アシルカリウムグリシン、商品名アミソフトLS-11のラウロイルグルタメート、および商品名アミライトACT12のN-アシル-DL-アラニネート (供給元Ajinomoto) ; 商品名アスパラック (ASPARACK) およびAASのアシルアスパルテート (供給元Mitsubishi Chemical) ; ならびに商品名ED3Aのアシル誘導体 (供給元Hampshire Chemical Corp.) である。

【0127】

任意に、陰イオン性界面活性剤の対イオンは、多価陽イオンであり得る。これらの陰イオン性界面活性剤は、後述するような陽イオン性コンディショニング剤および多価金属陽イオンとともに、組成物中でコアセルベートを形成することが判明している。陽イオン性コンディショニング剤は、単一製品から毛髪を清浄しかつ状態調節するシャンプーを提供するために本発明の組成物中に含まれ得る。

【0128】

コアセルベート処方物は、分子量、構成成分濃度および相互作用するイオン性構成成分の比率、イオン強度、陽イオン性および陰イオン性構成成分の電荷密度、pHおよび温度といった種々の判定基準によっている。コアセルベート系およびこれらのパラメーターの作用は、当業界で知られている。

【0129】

あるレベルでの陰イオン性界面活性剤および多価金属陽イオンがコアセルベート相中で陽イオン性コンディショニング剤とともに存在することは特に有益である、と考えられる。組成物中に形成されるコアセルベートは、コアセルベートが多量の水で希釈されるときに、即ちシャンプーを濯ぎ落とすときに、毛髪に容易に沈着すると考えられる。

【0130】

理論に縛られることなく、コアセルベートは本発明のシャンプー組成物に2つの大きな効果を提供する、と考えられる。第一に、それは組成物の臨界ミセル濃度 (以後、「CMC」) を低減する。CMCの低減は、表面張力の低減と、それによる起泡性能の改良に関する。第二に、陰イオン性界面活性剤が多価金属陽イオンとともに存在すると、組成物中のコアセルベート領域が広がる。組成物中の

陽イオン性コンディショニング剤は主にこれらのコアセルバートを介して毛髪に送達されるので、コアセルバート領域の拡張は、毛髪へのより多くの陽イオン性コンディショニング剤の送達をもたらす。その結果、単一製品から毛髪を清浄しかつ状態調節する、改良された全体的コンディショニング効果および改良された起泡性を有する組成物が提供される。

【0131】

複合コアセルバートの形成の分析技術は、当業界で既知である。例えば、希釈の任意の選択段階でのシャンプー組成物の顕微鏡分析を用いて、コアセルバート相が形成されたか否かを確認し得る。このようなコアセルバート相は、組成物中の付加的乳化層として確認可能である。染料の使用は、シャンプー組成物中に分散したその他の不溶性相からコアセルバート相を区別する場合に役立つ。

【0132】

両性および双性イオン性界面活性剤

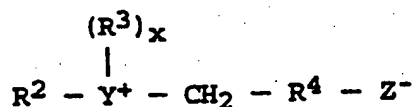
本明細書中で用いるための両性界面活性剤としては、脂肪族基が直鎖または分枝鎖であり、脂肪族置換基の1つが約8～約18の炭素数を有し、1つが陰イオン性水溶性基、例えばカルボキシ、スルホネート、スルフェート、ホスフェートまたはホスホネートを含有する脂肪族第二および第三アミンの誘導体が挙げられる。

【0133】

本明細書中で用いるための双性イオン性界面活性剤としては、脂肪族基が直鎖または分枝鎖であり、脂肪族置換基の1つが約8～約18の炭素数を有し、1つが陰イオン基、例えばカルボキシ、スルホネート、ホスフェートまたはホスホネートを含有する脂肪族第四アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム化合物の誘導体が挙げられる。これらの化合物に関する一般式は以下の通りである：

【0134】

【化39】



【0135】

(式中、 R^2 は炭素数約8～約18、エチレンオキシド部分0～約10およびグリセリル部分0～約1のアルキル、アルケニルまたはヒドロキシアルキル基を含有する；Yは窒素、リンおよび硫黄原子からなる群から選択される； R^3 は炭素数1～約3のアルキルまたはモノヒドロキシアルキル基である；Xは、Yが硫黄原子である場合には1であり、Yが窒素またはリン原子である場合には2であり、 R^4 は炭素数1～約4のアルキレンまたはヒドロキシアルキレンである；そして、Zはカルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートおよびホスフェート基からなる群から選択される基である)。

【0136】

両性および双性イオン性界面活性剤の例としては、スルタインおよびアミドスルタインも挙げられる。アミドスルタインを含めたスルタインとしては、例えばココジメチルプロピルスルタイン、ステアリルジメチルプロピルスルタイン、ラウリルビス-(2-ヒドロキシエチル)プロピルスルタインなど；およびアミドスルタイン、例えばココアミドジメチルプロピルスルタイン、ステアリルアミドジメチルプロピルスルタイン、ラウリルアミドビス-(2-ヒドロキシエチル)プロピルスルタイン等が挙げられる。好ましいのは、アミドヒドロキシルタイン、例えば $C_8 \sim C_{18}$ のヒドロカルビルアミドプロピルヒドロキシルタイン、特に $C_8 \sim C_{14}$ のヒドロカルビルアミドプロピルヒドロキシルタイン、例えばラウリルアミドプロピルヒドロキシルタインおよびココアミドプロピルヒドロキシルタインである。その他のスルタインは、米国特許第3,950,417号(この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする)に記載されている。

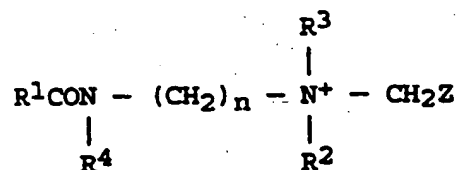
【0137】

その他の適切な両性界面活性剤は、式 $RNH(CH_2)_nCOOM$ のアミノアルカノエート、式 $RN[(CH_2)_nCOOM]_2$ のイミノジアルカノエートおよびそれらの混合物であり；ここで式中、 n および m は1～約4の数であり、Rは $C_8 \sim C_{22}$ のアルキルまたはアルケニルであり、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。

その他の適切な両性界面活性剤としては、下記式で表されるものがある：

【0138】

【化40】



【0139】

(式中、 R^1 は $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ のアルキルまたはアルケニル、好ましくは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$ であり、 R^2 および R^3 は独立に、水素、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ または $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ (式中、 m は1～約25の整数である)からなる群から選択され、 R^4 は水素、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ であり、 Z は CO_2M または $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ であり、 n は2または3、好ましくは2であり、 M は水素または陽イオン、例えばアルカリ金属(例えばリチウム、ナトリウム、カリウム)、アルカリ土類金属(ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム)またはアンモニウムである。この種類の界面活性剤は、時としてはイミダゾリン型両性界面活性剤として分類されるが、しかしそれは、必ずしも、イミダゾリン中間体を介して直接または非直接的に得られねばならないというわけではない、と認識されるべきである。この種類の適切な物質は、ミラノール(MIRANOL)の商品名で販売されており、この種の複合混合物を包含すると理解され、 R^2 に水素を有し得る種に関しては、 pH によってプロトン化および非プロトン化種で存在し得る。このような変種および種はすべて、前記の式に包含されるものとする。

【0140】

上述の式の界面活性剤の例は、モノカルボキシレートおよびジカルボキシレートである。これらの物質の例としては、ココアンフォカルボキシプロピオネート、ココアンフォカルボキシプロピオン酸、ココアンフォカルボキシグリシネート(あるいはココアンフォジアセテートと呼ばれる)およびココアンフォアセテートが挙げられる。

【0141】

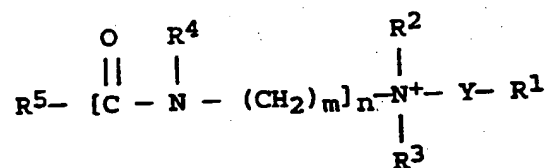
市販の両性界面活性剤としては、ミラノールC2M CONC. N. P.、ミ

ラノールC2M CONC. O. P.、ミラノールC2M SF、ミラノール C M スペシャル (MIRANOL SPECIAL) (Miranol, Inc.) ; アルカテリック (ALKATERIC) 2 C I B (Alkaril Chemicals) ; アンフォタージ (AMPHOTERGE) W-2 (Lonza, Inc.) ; モナテリック (MONATERIC) CDX-38、モナテリックCS H-32 (Mona Industries) ; リウォテリック (REWOTERIC) AM-2C (Rewo Chemical Group) ならびにシェルコテリック (SCHERCOTERIC) MS-2 (Scher Chemicals) の商品名で販売されているものが挙げられる。

コンディショニング組成物中に用いるのに適したベタイン界面活性剤、即ち双性イオン性界面活性剤は、下記式で表されるものである：

【0142】

【化41】



【0143】

(式中、R¹はCOOMおよびCH(OH)CH₂SO₃Mからなる群から選択されるものであり、R²は低級アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、R³は低級アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、R⁴は水素および低級アルキルからなる群から選択されるものであり、R⁵は高級アルキルまたはアルケニルであり、Yは低級アルキル、好ましくはメチルであり、mは2~7、好ましくは2~3の整数であり、nは1または0の整数であり、Mは水素または前述のような陽イオン、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムである)。「低級アルキル」または「ヒドロキシアルキル」という用語は、炭素数1~約3の直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素基および置換炭化水素基であり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシエチル等を意味する。「高級アルキルまたはアルケニル」という用語は、炭素数約8~約20の直鎖または分枝鎖の飽和(即ち「高級」アルキル)および不飽和(即ち「高級アルケニル」)の脂肪族炭化水素基であり、例えばラウリル、セチル

、ステアリル、オレイル等を意味する。「高級アルキルまたはアルケニル」という用語は、1つ又はそれ以上の中間体結合、例えばエーテルまたはポリエーテル結合、あるいは非官能置換基、例えばヒドロキシまたはハロゲン基（ここで、その基は疎水性特性を依然として有する）を含有し得る基の混合物を含む、と理解されるべきである。

【0144】

本明細書中で有用な、 n がゼロである上述の式の界面活性剤ベタインの例としては、アルキルベタイン、例えばココジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチル- α -カルボキシエチルベタイン、セチルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリル-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-カルボキシメチルベタイン、ステアリル-ビス-(2-ヒドロキシプロピル)-カルボキシメチルベタイン、オレイルジメチル- γ -カルボキシプロピルベタイン、ラウリル-ビス-(2-ヒドロキシプロピル)- α -カルボキシエチルベタイン等が挙げられる。スルホベタインは、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリルジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリル-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-スルホプロピルベタイン等に代表される。

【0145】

コンディショニング組成物中で有用なアミドベタインおよびアミドスルホベタインの特定の例としては、アミドカルボキシベタイン、例えばココミドジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルアミドジメチルカルボキシメチルベタイン、セチルアミドジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルアミド-ビス-(2-ヒドロキシエチル)カルボキシメチルベタイン、ココミド-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-カルボキシメチルベタイン等が挙げられる。アミドスルホベタインは、ココミドジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリルアミドジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルアミド-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-スルホプロピルベタイン等に代表され得る。

【0146】

非イオン性界面活性剤

本発明の組成物は、非イオン性界面活性剤を包含し得る。非イオン性界面活性

剤としては、実際に親水性であるアルキレンオキシド基と、実際に脂肪族またはアルキル芳香族であり得る有機疎水性化合物との縮合により生成される化合物が挙げられる。

シャンプー組成物中に用いるための非イオン性界面活性剤の好ましい例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

【0147】

(1) アルキルフェノールのポリエチレンオキシド縮合物、例えば直鎖または分枝鎖の形状の炭素数約6～約20のアルキル基を有するアルキルフェノールとエチレンオキシドとの縮合生成物であって、前記のエチレンオキシドがアルキルフェノール1モル当たり約10～約60モルのエチレンと等しい量で存在するもの；

【0148】

(2) エチレンオキシドとプロピレンオキシドおよびエチレンジアミン生成物の反応から生じる生成物との縮合から得られるもの；

【0149】

(3) 直鎖または分枝鎖形状の炭素数約8～約18の脂肪族アルコールとエチレンオキシドとの縮合生成物、例えばココナツアルコール1モル当たり約10～約30モルのエチレンオキシドを有し、ココナツアルコール分画の炭素数が約8～約14であるココナツアルコールエチレンオキシド縮合物；

【0150】

(4) 式 $[R^1R^2R^3N \rightarrow O]$ の長鎖第三アミノオキシド（式中、 R^1 は炭素数約8～約18、エチレンオキシド部分0～約10、グリセリル部分0～約1のアルキル、アルケニルまたはモノヒドロキシアルキル基を含有し、 R^2 および R^3 は炭素数約1～約3、ヒドロキシ基0～1個を有し、例えばメチル、エチル、プロピル、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピル基である）；

【0151】

(5) 式 $[RR'R''P \rightarrow O]$ の長鎖第三ホスフィンオキシド（式中、 R は炭素数約8～約18の鎖長、エチレンオキシド部分0～約10、グリセリル部分0～約1の範囲のアルキル、アルケニルまたはモノヒドロキシアルキル基を含有し、

R'およびR'は各々、炭素数約1～約3のアルキルまたはモノヒドロキシアルキル基である)；

【0152】

(6) 炭素数1～約3の1つの短鎖アルキルまたはヒドロキシアルキル基（普通はメチル）と、炭素数約8～約20、エチレンオキシド部分0～約10およびグリセリル部分0～1のアルキル、アルケニル、ヒドロキシアルキルまたはケトアルキル基を含む1つの長鎖疎水性鎖とを含有する長鎖ジアルキルスルホキシド；

【0153】

(7) アルキル多糖（APS）界面活性剤（例えばアルキルポリグリコシド）であり、この例は、米国特許第4,565,647号（援用して本文の一部とする）に記載されているが、これは炭素数約6～約30の疎水性基と、親水性基として多糖（例えばポリグリコシド）とを有し、任意に疎水性部分と親水性部分を結合するポリアルキレンーオキシド基が存在することができ、アルキル基（即ち疎水性部分）は飽和または不飽和の分枝鎖または非分枝鎖の、非置換または置換（例えばヒドロキシまたは環状環による）されることができ、また好ましい物質はアルキルポリグリコシドであり、これはHenkel、ICI AmericasおよびSeppicから市販されている；そして、

【0154】

(8) ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えば式 $RO(CH_2CH_2)_nH$ のもの、およびポリエチレングリコール（PEG）グリセリル脂肪エステル、例えば式 $R(O)OCH_2CH(OH)CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ のもの（式中、nは1～約200、好ましくは約20～約100であり、Rは炭素数約8～約22のアルキルである）。

【0155】

コンディショニング剤

本明細書中の組成物は、コンディショニング剤を含み得る。本明細書中で有用なコンディショニング剤は、毛髪を状態調節（コンディショニングすること）または処理するのに適したものである。本明細書中で有用なコンディショニング剤

としては、陽イオン性界面活性剤、高融点化合物、油状化合物、陽イオン性ポリマー、シリコン化合物および非イオン性ポリマーが挙げられる。

【0156】

コンディショニング剤は、存在する場合、好ましくは、組成物の重量の約0.01重量%～約30重量%のレベルで含まれる。2つまたはそれ以上のコンディショニング剤が用いられる場合、好ましくは各コンディショニング剤は組成物の重量の約20重量%を超えない。

【0157】

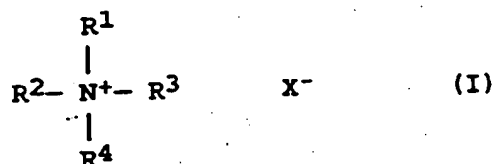
陽イオン性界面活性剤

本明細書中で有用な陽イオン性界面活性剤は、当業者に既知である。

本明細書中で有用な陽イオン性界面活性剤は、一般式(I)に対応するものである：

【0158】

【化42】



【0159】

(式中、R¹、R²、R³およびR⁴の少なくとも1つは炭素数8～30の脂肪族基、あるいは炭素数約22までの芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルケン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリールまたはアルキルアリール基から選択され、残りのR¹、R²、R³およびR⁴は独立に、炭素数1～約22の脂肪族基、あるいは炭素数約22までの芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルキレン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリールまたはアルキルアリール基から選択され、Xは塩生成陰イオン、例えばハロゲン(例えば塩化物、臭化物)、アセテート、シトレート、ラクテート、グルコレート、ホスフェート、ニトレート、スルホネート、スルフェート、アルキルスルフェートおよびアルキルスルホネート基から選択されるものである)。脂肪族基は、炭素および水素原子の他に、エー

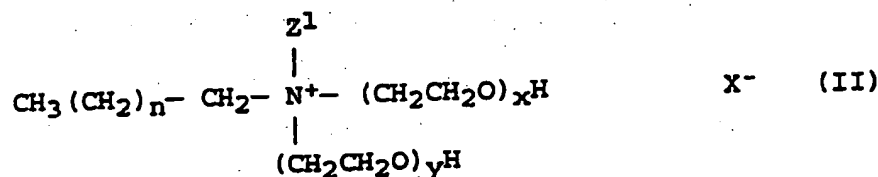
テル結合およびその他の基、例えばアミノ基を含有し得る。より長い鎖の脂肪族基、例えば炭素数が約12以上のものは、飽和または不飽和であることができる。好ましいのは、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が独立に C_1 ～約 C_{22} のアルキルから選択される場合である。有用な陽イオン性界面活性剤の例としては、以下のCTFA名を有するもの：クアテルニウム-8、クアテルニウム-24、クアテルニウム-26、クアテルニウム-27、クアテルニウム-30、クアテルニウム-33、クアテルニウム-43、クアテルニウム-52、クアテルニウム-53、クアテルニウム-56、クアテルニウム-60、クアテルニウム-62、クアテルニウム-70、クアテルニウム-72、クアテルニウム-75、クアテルニウム-77、クアテルニウム-78、クアテルニウム-80、クアテルニウム-81、クアテルニウム-82、クアテルニウム-83、クアテルニウム-84およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0160】

置換基の少なくとも1つが、基鎖中に置換基または結合として存在する1つ又はそれ以上の芳香族、エーテル、エステル、アミドまたはアミノ部分を含有する親水性置換陽イオン性界面活性剤も好ましく、これは、 R^1 ～ R^4 基の少なくとも1つがアルコキシ（好ましくは C_1 ～ C_3 のアルコキシ）、ポリオキシアルキレン（好ましくは C_1 ～ C_3 のポリオキシアルキレン）、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アルキルエステルおよびそれらの組合せから選択される1つ又はそれ以上の親水性部分を含有するものである。好ましくは、親水性置換陽イオン性コンディショニング界面活性剤は、上述の範囲内に位置する2～約10の非イオン性親水性部分を含有する。好ましい親水性置換陽イオン性界面活性剤としては、以下の式(II)～(VII)のものが挙げられる：

【0161】

【化43】

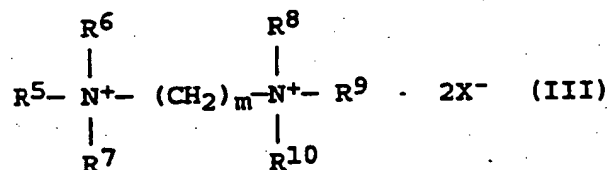


【0162】

(式中、nは8～約28であり、x+yは2～約40であり、Z¹は短鎖アルキル、好ましくはC₁～C₃のアルキル、さらに好ましくはメチル、あるいは-(CH₂CH₂O)_zHであって、ここで、x+y+zは60までであり、Xは前記のような塩生成陰イオンである)；

【0163】

【化44】

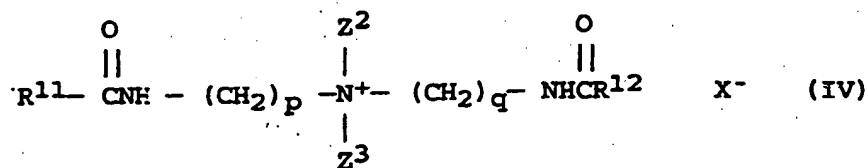


【0164】

(式中、mは1～5であり、R⁵、R⁶およびR⁷の1つ又はそれ以上は独立にC₁～C₃₀のアルキルで、残りは-CH₂CH₂OHであって、R⁸、R⁹およびR¹⁰の1つ又は2つは独立にC₁～C₃₀のアルキルで、残りは-CH₂CH₂OHであり、Xは上述のような塩生成陰イオンである)；

【0165】

【化45】

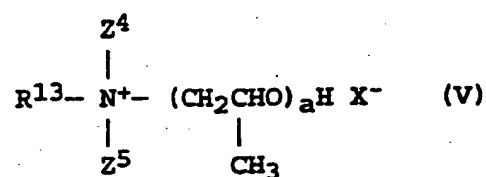


【0166】

(式中、Z²はアルキル、好ましくはC₁～C₃のアルキル、さらに好ましくはメチルであり、Z³は短鎖ヒドロキシアルキル、好ましくはヒドロキシメチルまたはヒドロキシエチルであり、pおよびqは独立に、まとめて2～4、好ましくはまとめて2～3、さらに好ましくは2の整数であり、R¹¹およびR¹²は独立に、置換または非置換のヒドロカルビル、好ましくはC₁₂～C₂₀のアルキルまたはアルケニルであり、Xは前記のような塩生成陰イオンである)；

【0167】

【化46】

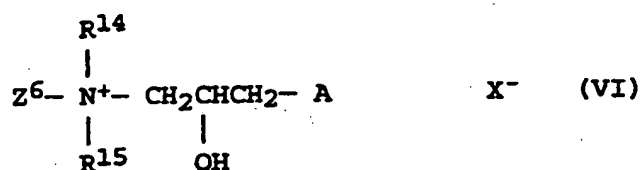


【0168】

(式中、 R^{13} はヒドロカルビル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル、さらに好ましくはメチルであり、 Z^4 および Z^5 は独立に短鎖ヒドロカルビル、好ましくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルキルまたはアルケニル、さらに好ましくはエチルであり、 a は2～約40、好ましくは約7～約30であり、 X は上述のような塩生成陰イオンである)；

【0169】

【化47】

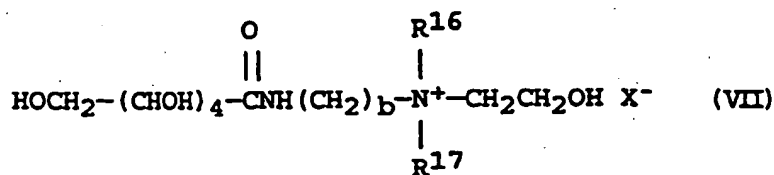


【0170】

(式中、 R^{14} および R^{15} は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル、好ましくはメチルであり、 Z^6 は $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{22}$ のヒドロカルビル、アルキルカルボキシまたはアルキルアミドであり、 A はタンパク質、好ましくはコラーゲン、ケラチン、ミルクタンパク質、絹、ダイズタンパク質、コムギタンパク質またはそれらの加水分解形態であり、 X は上述のような塩生成陰イオンである)；

【0171】

【化48】



【0172】

(式中、bは2または3であり、R¹⁶ および R¹⁷ は独立に C₁～C₃のヒドロカルビル、好ましくはメチルであり、Xは上述のような塩生成陰イオンである)。有用な親水性的置換陽イオン性界面活性剤の非限定的な例としては、以下のCTFA名のものが含まれる：クアテルニウム-16、クアテルニウム-61、クアテルニウム-71、クアテルニウム-79加水分解コラーゲン、クアテルニウム-79加水分解ケラチン、クアテルニウム-79加水分解ミルクタンパク質、クアテルニウム-79加水分解絹、クアテルニウム-79加水分解ダイズタンパク質およびクアテルニウム-79加水分解コムギタンパク質。非常に好ましい化合物としては、以下の商品名で市販されている物質が挙げられる：バリクアット (VARQUAT) K1215および638 (Witco Chemical)、マックプロKLP、マックプロWLW、マックプロMLP、マックプロ (MACKPRO) NSP、マックプロNLW、マックプロWWP、マックプロNLP、マックプロSLP (McIntyre)、エトクアッド (ETHOQUAD) 18/25、エトクアッドO/12PG、エトクアッドC/25、エトクアッドS/25およびエトデュオクアッド (ETHODUOQUAD) (Akzo)、デヒクアット (DEHYQUAT) SP (Henkel)、ならびにアトラス (ATLAS) G265 (ICI Americas)。

【0173】

第一、第二および第三脂肪アミンの塩も適切な陽イオン性界面活性剤である。このようなアミンのアルキル基は、好ましくは約12～約22の炭素原子を有し、置換または非置換され得る。特に有用なのは、アミド置換第三脂肪アミンである。本明細書中で有用なこのようなアミンとしては、以下のものが挙げられる：ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドプロピルジエチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン、ステアラミドエチルジメチルアミン、パルミタミドプロピルジメチルアミン、パルミタミドプロピルジエチルアミン、パル

ミタミドエチルジエチルアミン、パルミタミドエチルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジメチルアミン、アラキダミドプロピルジメチルアミン、アラキダミドプロピルジエチルアミン、アラキダミドエチルジエチルアミン、アラキダミドエチルジメチルアミン、ジエチルアミノエチルステアラミド。ジメチルステアラミン、ジメチルソイアミン、ソイアミン、ミリスチルアミン、トリデシルアミン、エチルステアリルアミン、N-タロウブロバンジアミン、エトキシ化（5モルのエチレンオキシドによる）ステアリルアミン、ジヒドロキシエチルステアリルアミンおよびアラキジルベヘニルアミンも有用である。これらのアミンは、L-グルタミン酸、乳酸、塩酸、リンゴ酸、コハク酸、酢酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、L-グルタミン酸塩酸塩およびそれらの混合物のような酸、さらに好ましくはL-グルタミン酸、乳酸、クエン酸と組合せても用い得る。陽イオン性アミン界面活性剤としては、それらの有用なものが米国特許第4,275,055号（Nachtigal等、1981年6月23日発行）（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に開示されている。

【0174】

本明細書中で用いるための陽イオン性界面活性剤には、複数のアンモニウム第四部分またはアミノ部分あるいはそれらの混合物も含まれ得る。

【0175】

高融点化合物

本組成物は、脂肪アルコール、脂肪酸、脂肪アルコール誘導体、脂肪酸誘導体、炭化水素、ステロイドおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも約25℃の融点を有する高融点化合物を包含し得る。理論に縛られることなく、これらの高融点化合物は毛髪表面を被覆し、摩擦を低減して、それにより毛髪上の平滑感および易梳毛性を提供すると考えられる。本明細書の本節に開示した化合物は、いくつかの場合には、1つ以上の項目に分類され、例えばいくつかの脂肪アルコール誘導体は脂肪酸誘導体としても分類され得る、と当業者には理解される。しかしながら、所定の分類は特定の化合物を限定するものではなく、分類および命名法に便利のようにそうしたものである。さらに、二重結合の数お

よび位置、分枝鎖の長さおよび位置によって、ある必要な炭素数を有するある種の化合物は約25℃未満の融点を有し得る、と当業者には理解される。低融点を有するような化合物は、本節に含まれるとは意図されない。高融点化合物の例は、International Cosmetic Ingredient Dictionary, Fifth Edition, 1993 およびCTFA Cosmetic Ingredient Handbook, Second Edition, 1992に見出されるが、これらに限定されない（この両方の記載内容を、援用して本文の一部とする）。

【0176】

本明細書中で有用な脂肪アルコールは、炭素数約14～約30、好ましくは約16～約22のものである。これらの脂肪アルコールは直鎖または分枝鎖アルコールであり得るし、飽和または不飽和であり得る。脂肪アルコールの例としては、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールおよびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0177】

本明細書中で有用な脂肪酸は、炭素数約10～約30、好ましくは約12～約22、さらに好ましくは約16～約22のものである。これらの脂肪酸は直鎖または分枝鎖酸であり得るし、飽和または不飽和であり得る。本明細書中で要件を満たす二酸、三酸およびその他の多酸も含まれる。これらの脂肪酸の塩も本明細書中に含まれる。脂肪酸の例としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、セバシン酸およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0178】

本明細書中で有用な脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体としては、脂肪アルコールのアルキルエーテル、アルコキシル化脂肪アルコール、アルコキシル化脂肪アルコールのアルキルエーテル、脂肪アルコールのエステル、エステル化可能なヒドロキシ基を有する化合物の脂肪酸エステル、ヒドロキシ置換脂肪酸およびそれらの混合物が挙げられる。脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体の例としては、メチルステアリルエーテルのような物質；セテス系列の化合物、例えばセテス-1～セテス-45、これらはセチルアルコールのエチレングリコー

ルエーテルであって、数字は存在するエチレングリコール部分の数を示す；ステアレス系列の化合物、例えばステアレス-1～10、これらはステアレスアルコールのエチレングリコールエーテルであって、数字は存在するエチレングリコール部分の数を示す；セテアレス-1～セテアレス-10、これらはセテアレスアルコールのエチレングリコールエーテル、即ち主にセチルおよびステアリルアルコールを含有する脂肪アルコールの混合物であって、数字は存在するエチレングリコール部分の数を示す；前記のようなセテス、ステアレスおよびセテアレス化合物のC₁～C₃₀のアルキルエーテル；べヘニルアルコールのポリオキシエチレンエーテル；エチルステアレート、セチルステアレート、セチルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチルミリステート、ポリオキシエチレンセチルエーテルステアレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテルステアレート、ポリオキシエチレンラウリルエーテルステアレート、エチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールジステアレート、トリメチロールプロパンジステアレート、ソルビタンステアレート、ポリグリセリルステアレート、グリセリルモノステアレート、グリセリルジステアレート、グリセリルトリスステアレートおよびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0179】

本明細書中で有用な炭化水素としては、少なくとも20の炭素数を有する化合物が挙げられる。

本明細書中で有用なステロイドとしては、コレステロールのような化合物が挙げられる。

高純度の単一化合物の高融点化合物が好ましい。純セチルアルコール、ステアリルアルコールおよびべヘニルアルコールからなる群から選択される純脂肪アルコールの単一化合物が非常に好ましい。「純」とは、本明細書中では、化合物が少なくとも約90%、好ましくは少なくとも約95%の純度を有することを意味する。高純度を有するこれらの単一化合物は、消費者が本組成物を濯ぎ落とす場合に毛髪からの良好な濯ぎ落とし能力を提供する。

【0180】

本明細書中で有用な市販の高融点化合物としては、以下のものが挙げられる：
コノール (KONOL) シリーズ (New Japan Chemical, Osaka, Japan) および N
A A シリーズ (NOF, Tokyo, Japan) の商品名を有するセチルアルコール、ステ
アрилアルコールおよびベヘニルアルコール；1-ドコサノール (DOKOSANOL)
(WAKO, Osaka, Japan) の商品名を有する純ベヘニルアルコール；ネオ-ファッ
ト (NEO-FAT) (Akzo, Chicago, Illinois, USA)、ヒストレン (HYSTRENE)
(Witco Corp., Dublin, Ohio, USA) およびデルマ (DERMA) (Vevy, Genova, I
taly) の商品名を有する種々の脂肪酸；ならびにニッコールアグアソーム (NIKK
OL AGUASOME) L A (Nikko) の商品名を有するコレステロール。

【0181】

油状化合物

本組成物は、一次油状化合物、二次油状化合物およびそれらの混合物からなる
群から選択される約25℃以下の融点を有する油状化合物を包含する。本明細書
中で有用な油状化合物は、揮発性または不揮発性であり得る。理論に縛られるこ
となく、油状化合物は毛髪中に浸透して毛髪のヒドロキシ結合を修飾し、それに
より毛髪に柔らかさおよび可撓性を提供すると考えられる。油状化合物は、前記
のように一次油状化合物または二次油状化合物を包含し得る。好ましくは、一次
油状化合物と二次油状化合物の混合物が用いられる。本節の油状化合物は、前記
の高融点化合物とは区別されるべきである。付加的油状化合物の例は、 Interna
tional Cosmetic Ingredient Dictionary, Fifth Edition, 1993およびCTFA Cos
metic Ingredient Handbook, Second Edition, 1992に見出されるが、これらに
限定されない（ともにその記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）。

【0182】

一次油状化合物

本明細書中で有用な脂肪アルコールとしては、炭素数約10～約30、好まし
くは約12～約22、さらに好ましくは約16～約22のものが挙げられる。こ
れらの脂肪アルコールは直鎖または分枝鎖アルコールであり得るし、飽和または
不飽和アルコールであり、好ましくは不飽和アルコールであり得る。これらの化

化合物の例としては、オレイルアルコール、パルミトレイン酸アルコール、イソステアerylアルコール、イソセチルアルコール、ウンデカノール、オクチルドデカノール、オクチルデカノール、オクチルアルコール、カプリル酸アルコール、デシルアルコールおよびラウリルアルコールが挙げられるが、これらに限定されない。

【0183】

本明細書中で有用な脂肪酸としては、炭素数約10～約30、好ましくは約12～約22、さらに好ましくは約16～約22のものが挙げられる。これらの脂肪酸は直鎖または分枝鎖酸であり得るし、飽和または不飽和であり得る。適切な脂肪酸の例としては、例えばオレイン酸、リノール酸、イソステアリン酸、リノレン酸、エチルリノレン酸、エチルリノレン酸、アラキドン酸およびリシノール酸が挙げられる。

【0184】

本明細書に記載される脂肪酸誘導体および脂肪アルコール誘導体の例としては、例えば、脂肪アルコールのエステル、アルコキシ化脂肪アルコール、脂肪アルコールのアルキルエーテル、アルコキシ化脂肪アルコールのアルキルエーテル、およびそれらの混合物が挙げられる。脂肪酸誘導体および脂肪アルコール誘導体の例としては、例えばメチルリノリエート、エチルリノリエート、イソプロピルリノリエート、イソデシルオレエート、イソプロピルオレエート、エチルオレエート、オクチルドデシルオレエート、オレイルオレエート、デシルオレエート、ブチルオレエート、メチルオレエート、オクチルドデシルステアレート、オクチルドデシルイソステアレート、オクチルドデシルイソパルミテート、オクチルイソペラルゴネート、オクチルペラルゴネート、ヘキシルイソステアレート、イソプロピルイソステアレート、イソデシルイソノナノエート、オレスー2、ペンタエリトリールテトラオレエート、ペンタエリトリールテトライソステアレート、トリメチロールプロパントリオレエートおよびトリメチロールプロパントリイソステアレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0185】

本明細書中で有用な市販の一次油状化合物としては、以下のものが挙げられる

：ウンジェコール (UNJECOL) 90BHR (New Japan Chemical) の商品名を有するオレイルアルコール、KAKPTI および KAKTTI (Kokyu Alcohol, Chiba, Japan) の商品名を有するペンタエリトリールテトライソステアレートおよびトリメチロールプロパントリイソステアレート、New Japan Chemical から入手可能な化合物名と同様の商品名を有するペンタエリトリールテトラオレエート、エヌジェルブス (ENUJERUBU) TP3SO (New Japan Chemical) の商品名を有するトリメチロールプロパントリオレエート、シェルセモール (SCHERC EMOL) シリーズ (Scher) の商品名を有する種々の液体エステル、HIS の商品名を有するヘキシルイソステアレート、ならびに ZPIS (Kokyu Alcohol) の商品名を有するイソプロピルイソステアレート。

【0186】

二次油状化合物

本明細書中で有用な二次油状化合物としては、それらが約25℃を越えない融点を有する限り、飽和または不飽和であり得る直鎖、環状および分枝鎖の炭化水素が挙げられる。これらの炭化水素は炭素数が約12～約40、好ましくは約12～約30、さらに好ましくは約12～約22である。アルケニルモノマーの高分子炭化水素、例えばC₂₋₆のアルケニルモノマーのポリマーも本明細書中に包含される。これらのポリマーは、直鎖または分枝鎖ポリマーであり得る。直鎖ポリマーは、典型的には、相対的に長さが短く、前記の総炭素数を有する。分枝鎖ポリマーは、実質的により長い鎖長を有し得る。このような物質の数平均分子量は広範に変わり得るが、しかし典型的には約500まで、好ましくは約200～約400、さらに好ましくは約300～約350である。種々の等級の鉱油も本明細書中で有用である。鉱油は、石油から得られる炭化水素の液体混合物である。適切な炭化水素物質の特定の例としては、パラフィン油、鉱油、ドデカン、イソドデカン、ヘキサデカン、イソヘキサデカン、エイコセン、イソエイコセン、トリデカン、テトラデカン、ポリブテン、ポリイソブテンおよびそれらの混合物が挙げられる。本明細書中で用いるために好ましいのは、鉱油、イソドデカン、イソヘキサデカン、ポリブテン、ポリイソブテンおよびそれらの混合物からなる群から選択される炭化水素である。

【0187】

本明細書中で有用な市販の二次油状化合物としては、ペルメチル (PERMETHYL) 99A、ペルメチル101Aおよびペルメチル1082 (Presperse, South Plainfield, New Jersey, USA) の商品名を有するイソドデカン、イソヘキサデカンおよびイソエイコセン、インドポール (INDOPOL) H-100 (Amoco Chemicals, Chicago, Illinois, USA) の商品名を有するイソブテンと正常ブテンのコポリマー、ペノール (Witco) の商品名を有する鉱油、イソパール (ISOPAR) (Exxon Chemical Co., Houston, Texas, USA) の商品名を有するイソパラフィンおよびプレシン (PRESYN) 6 (Mobil Chemical Co.) の商品名を有する α -オレフィンオリゴマー、ならびにモービルエステル (MOBIL ESTER) P43 (Mobil Chemical Co.) の商品名を有するトリメチロールプロパントリカプリレート/トリカプリレートが挙げられる。

【0188】

陽イオン性ポリマー

本明細書中で用いる場合、「ポリマー」という用語は、1つの種類のモノマーの重合により作られるか、あるいは2（即ちコポリマー）またはそれ以上の種類のモノマーにより作られる物質を含む。

好ましくは、陽イオン性ポリマーは、水溶性陽イオン性ポリマーである。「水溶性」陽イオン性ポリマーとは、25℃で水（蒸留水または等価物）中に0.1%の濃度で、水中に十分に溶解して裸眼で実質的に透明な溶液を生成するポリマーを意味する。好ましいポリマーは、0.5%の濃度で、さらに好ましくは1.0%の濃度で十分に溶解して実質的透明溶液を生成する。

【0189】

本明細書の陽イオン性ポリマーは、一般に少なくとも約5,000、典型的には少なくとも約10,000の、約1000万未満の重量平均分子量を有する。好ましくは、分子量は約100,000～約200万である。陽イオン性ポリマーは、一般に陽イオン性窒素含有部分、例えば第四アンモニウムまたは陽イオン性アミノ部分およびそれらの混合物を有する。

【0190】

陽イオン電荷密度は、好ましくは少なくとも約0.1 meq/g、さらに好ましくは少なくとも約1.5 meq/gさらに好ましくは少なくとも約1.1 meq/g、さらに好ましくは少なくとも約1.2 meq/gである。陽イオン性ポリマーの陽イオン電荷密度は、ケルダール法により確定され得る。アミノ含有ポリマーの電荷密度はpHおよびアミノ基の等電点により変わり得る、と当業者は認識する。電荷密度は、意図された使用のpHの上限内であるべきである。

【0191】

水溶解度判定基準を満たす限り、あらゆる陰イオン性対イオンが陽イオン性ポリマーに用い得る。適切な対イオンとしては、ハロゲン化物（例えばCl、Br、IまたはF、好ましくはCl、BrまたはI）、スルフェートおよびメチルスルフェートが挙げられる。この一覧は排他的でないで、その他のものも用い得る。

【0192】

陽イオン性窒素含有部分は、一般に、陽イオン性ヘアコンディショニングポリマーの総モノマー単位の一分画において、置換基として存在する。したがって、陽イオン性ポリマーは、第四アンモニウムまたは陽イオン性アミン置換モノマー単位およびスペーサーモノマー単位として本明細書中で言及されるその他の非陽イオン性単位のコポリマー、ターポリマー等を包含し得る。このようなポリマーは当業界で既知であり、CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, 3rd edition, edited by Estrin, Crosley and Haynes (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc., Washington, D.C., 1982) に、種々のものが見出され得る。

【0193】

適切な陽イオン性ポリマーとしては、例えば、陽イオン性アミンまたは第四アンモニウム官能価を有するビニルモノマーと水溶性スペーサーモノマー、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドアルキルおよびジアルキルアクリルアミド、アルキルおよびジアルキルメタクリルアミド、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルカプロラクトンおよびビニルピロリドンとのコポリマーが挙げられる。アルキルおよびジアルキル置換モノマーは、好ましくはC₁~C₇

のアルキル基、さらに好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を有する。その他の適切なスペーサーモノマーとしては、ビニルエステル、ビニルアルコール（ポリビニルアセテートの加水分解により作られる）、無水マレイン酸、プロピレングリコールおよびエチレングリコールが挙げられる。

【0194】

陽イオン性アミンは、特定の種および組成物のpHによって、第一、第二または第三アミンであり得る。概して、第二および第三アミン、特に第三アミンが好ましい。

【0195】

アミン置換ビニルモノマーはアミン形態で重合され、次に任意に第四級化反応によりアンモニウムに転化され得る。アミンは、ポリマーの生成後にも同様に第四級化され得る。例えば、第三アミン官能価は、式 $R'X$ （式中、 R' は短鎖アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_7$ のアルキル、さらに好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルキルであり、 X は第四アンモニウムと水溶性塩を形成する陰イオンである）の塩との反応により第四級化され得る。

【0196】

適切な陽イオン性アミノおよび第四アンモニウムモノマーとしては、例えばジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、モノアルキルアミノアルキルアクリレート、モノアルキルアミノアルキルメタクリレート、トリアルキルメタクリルオキシアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアクリルオキシアルキルアンモニウム塩、ジアリル第四アンモニウム塩で置換されるビニル化合物、ならびにピリジニウム、イミダゾリウムおよび第四級化ピロリドンのような環状陽イオン性窒素含有環を有するビニル第四アンモニウムモノマー、例えばアルキルビニルイミダゾリウム、アルキルビニルピリジニウム、アルキルビニルピロリドン塩が挙げられる。これらのモノマーのアルキル部分は、好ましくは低級アルキル、例えば $C_1 \sim C_3$ のアルキル、さらに好ましくは C_1 および C_2 のアルキルである。本明細書中で用いるのに適したアミン置換ビニルモノマーとしては、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドおよびジ

アルキルアミノアルキルメタクリルアミドが挙げられるが、この場合、アルキル基は好ましくは $C_1 \sim C_7$ のヒドロカルビル、さらに好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルキルである。

【0197】

本明細書の陽イオン性ポリマーは、アミン—および／または第四アンモニウム—置換モノマーおよび／または相溶性スペーサーモノマーに由来するモノマー単位の混合物を包含し得る。

【0198】

適切な陽イオン性ヘアコンディショニングポリマーとしては、例えば、1-ビニル-2-ピロリドンと1-ビニル-3-メチルイミダゾリウム塩（例えば塩化物）のコポリマー（Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association「CTFA」による産業界での名称はポリクアテルニウム-16である）、例えばルビクアット（LUVIQUAT）（例えばルビクアットFC370）の商品名でBASF Wyandotte Corp. (Parsippany, NJ, USA) から市販されているもの；1-ビニル-2-ピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー（CTFAによる産業界での名称はポリクアテルニウム-11）、例えばガフクアット（例えばガフクアット755N）の商品名でGaf Corporation (Wayne, NJ, USA) から市販されているもの；陽イオン性ジアリル第四アンモニウム含有ポリマー、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマーおよびアクリルアミドとジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー（CTFAによる産業界での名称はそれぞれポリクアテルニウム6およびポリクアテルニウム7）；そして米国特許第4,009,256号（この記載内容はすべて、参照として本明細書中に組み込まれる）に記載されているような炭素数3～5の不飽和カルボン酸のホモ—およびコポリマーのアミノアルキルエステルの鉍酸塩が挙げられる。

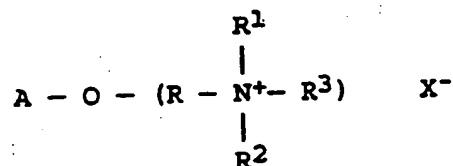
【0199】

用い得るその他の陽イオン性ポリマーとしては、多糖ポリマー、例えば陽イオン性セルロース誘導体および陽イオン性デンプン誘導体が挙げられる。

本明細書中で用いるのに適した陽イオン性多糖ポリマー物質としては、次式を有するものが挙げられる：

【0200】

【化49】



【0201】

(式中、Aは無水グルコース残基、例えばデンプンまたはセルロース無水グルコース残基であり、Rはアルキレンオキシアルキレン、ポリオキシアルキレンまたはヒドロキシアルキレン基あるいはそれらの組合せであり、R¹、R²およびR³は独立にアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコシアリール基で、各々の基は炭素数が約18までであり、各陽イオン部分に関する炭素数の総数（即ち、R¹、R²およびR³の炭素原子の和）は、好ましくは約20以下であり、Xは前記と同様の陰イオン性対イオンである）。

【0202】

陽イオン性セルロースは、トリメチルアンモニウム置換エポキシドと反応させたヒドロキシエチルセルロースの塩としてポリマーJR（商品名）およびLR（商品名）シリーズのポリマー（CTFAによる産業界での名称はポリクアテルニウム10）で、Amerchol Corp. (Edison, NJ, USA) から入手可能である。別の種類の陽イオン性セルロースとしては、ラウリルジメチルアンモニウム置換エポキシドと反応させたヒドロキシエチルセルロースの高分子第四アンモニウム塩（CTFAによる産業界での名称はポリクアテルニウム24）が挙げられる。これらの物質は、ポリマーLM-200（商品名）の商品名でAmerchol Corp. (Edison, NJ, USA) から入手可能である。

【0203】

用い得るその他の陽イオン性ポリマーとしては、陽イオン性グアーゴム誘導体、例えばグアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド（Celanese Corp. からそのジャガーRシリーズで市販されている）が挙げられる。その他の物質として

は、第四窒素含有セルロースエーテル（例えば米国特許第3,962,418号に記載。これを援用して本文の一部とする）、ならびにエーテル化セルロースとデンプンのコポリマー（例えば米国特許第3,958,581号に記載。これを援用して本文の一部とする）が挙げられる。

【0204】

シリコン化合物

本明細書中で有用なコンディショニング剤には、シリコン化合物が含まれる。本明細書中のシリコン化合物としては、揮発性の可溶性または不溶性、あるいは不揮発性の可溶性または不溶性シリコンコンディショニング剤が挙げられる。可溶性とは、シリコン化合物が、同一相の部分形成するよう組成物の担体と混和性であることを意味する。不溶性とは、シリコンが、シリコンの液滴のエマルジョンまたは懸濁液の形態のような、担体とは別個の不連続相を形成することを意味する。

【0205】

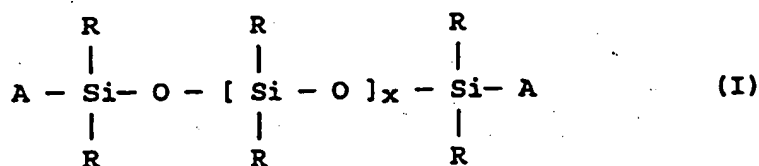
適切なシリコン流体としては、ポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、ポリエーテルシロキサンコポリマーおよびそれらの混合物が挙げられる。ヘアコンディショニング特性を有するその他の不揮発性シリコン化合物も用い得る。

【0206】

本明細書中のシリコン化合物としては、次式（I）を有するポリアルキルまたはポリアリールシロキサンが挙げられる：

【0207】

【化50】



【0208】

式中、Rはアルキルまたはアリールであり、xは約7～約8,000の整数で

ある。「A」は、シリコン鎖の末端を遮断する基を表す。シロキサン鎖(R)上でまたはシロキサン鎖の末端(A)で置換されるアルキルまたはアリール基は、その結果生じるシリコンが室温で流体のままであり、分散性であり、毛髪に適用された場合に刺激性でも、毒性でもまたはそうでなければ有害でもなく、組成物の他の構成成分と相溶性であって、通常の使用および保存条件下で化学的に安定で、毛髪上に沈着されて状態調節し得る限り、如何なる構造も有し得る。適切なA基としては、ヒドロキシ、メチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシおよびアリールオキシが挙げられる。ケイ素原子上の2つのR基は、同一基または異なる基を表し得る。好ましくは、2つのR基は同一基を表す。適切なR基としては、メチル、エチル、プロピル、フェニル、メチルフェニルおよびフェニルメチルが挙げられる。好ましいシリコン化合物は、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサンおよびポリメチルフェニルシロキサンである。ジメチコンとしても知られているポリジメチルシロキサンが特に好ましい。用い得るポリアルキルシロキサンとしては、例えばポリジメチルシロキサンが挙げられる。これらのシリコン化合物は、例えばGeneral Electric CompanyからそのビスカシルRおよびSF96シリーズで、Dow Corningからそのダウコーニング200シリーズで入手可能である。

【0209】

ポリアルキルアリールシロキサン流体も利用され得る。その例としては、例えばポリメチルフェニルシロキサンが挙げられる。これらのシロキサンは、例えばGeneral Electric CompanyからSF1075メチルフェニル流体として、またはDow Corningから556コスメチックグレード流体として入手可能である。

【0210】

毛髪の光輝特徴を増強するために特に好ましいのは、高アリール化シリコン化合物、例えば約1.46以上、特に約1.52以上の屈折率を有する高フェニル化ポリエチルシリコンである。これらの高屈折率シリコン化合物が用いられる場合、それらは、物質の表面張力を低減しそして皮膜形成能力を増強するために、下記のように展着剤、例えば界面活性剤またはシリコン樹脂と混合される必要がある。

【0211】

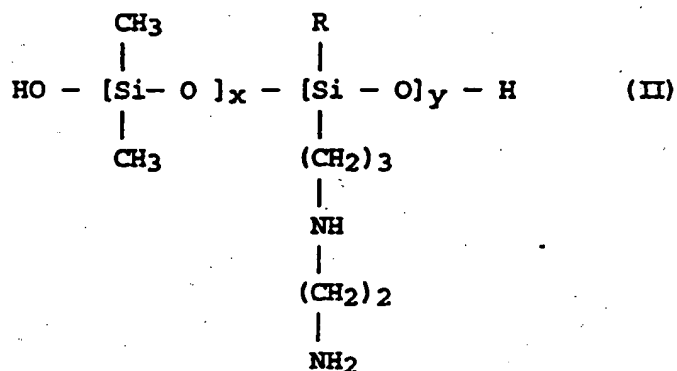
用い得るシリコン化合物としては、例えばポリプロピレンオキシド改質ポリジメチルシロキサンが挙げられるが、しかしエチレンオキシドまたはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物も用い得る。エチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドレベルは、シリコンの分散性特徴を妨げないよう十分低い必要がある。これらの物質は、ジメチコンコポリオールとしても知られている。

【0212】

その他のシリコン化合物としては、アミノ置換物質が挙げられる。適切なアルキルアミノ置換シリコン化合物としては、次式(II)で表されるものが挙げられる：

【0213】

【化51】



【0214】

(式中、RはCH₃またはOHであり、xおよびyは分子量に応じた整数であり、平均分子量は約5,000~10,000である)。これらのポリマーは、「アモジメチコン」としても知られている。

【0215】

適切なアミノ置換シリコン流体としては、式(III)で表されるものが挙げられる：

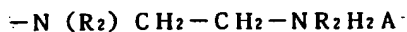
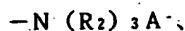
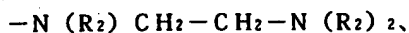
【0216】

【化52】



【0217】

(式中、Gは水素、フェニル、OH、C₁～C₈のアルキル、好ましくはメチルからなる群から選択され、aは0または1～3の整数を示し、好ましくは0であり、bは0または1を示し、好ましくは1であり、n+mの和は1～2、000、好ましくは50～150の数であり、nは0～1、999、好ましくは49～149の数を示し得るし、mは1～2、000、好ましくは1～10の整数を示し、R₁は式C_qH_{2q}L(式中、qは2～8の整数であり、Lは以下の基：



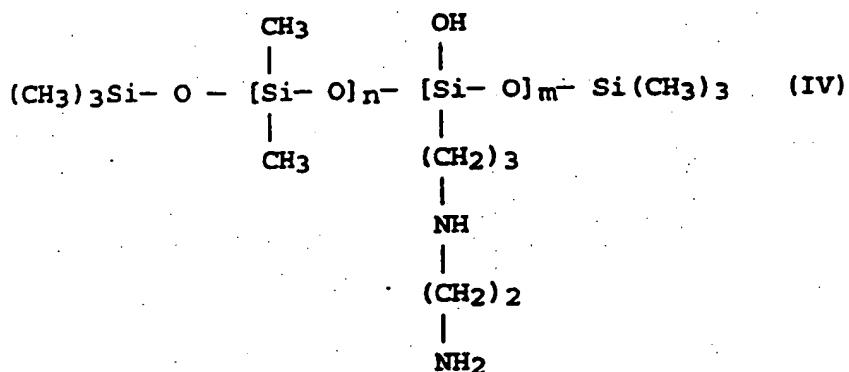
(式中、R₂は水素、フェニル、ベンジル、飽和炭化水素基、好ましくは炭素数1～20のアルキル基からなる群から選択され、A⁻はハロゲン化物イオンを示す)から選択される)の一価基である)。

【0218】

式(III)に対応する特に好ましいアミノ置換シリコーンは、式(IV)の「トリメチルシリルアモジメチコーン」として知られているポリマーである：

【0219】

【化53】



【0220】

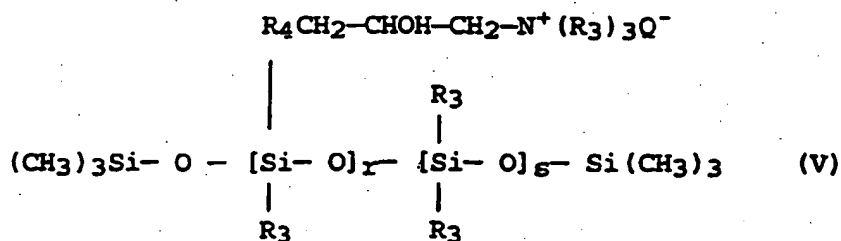
この式中では、nおよびmは所望の化合物の正確な分子量によって選択される。

【0221】

用い得るその他のアミノ置換シリコーンポリマーは、式(V)で表される：

【0222】

【化54】



【0223】

(式中、R³は炭素数1～18の一価炭化水素基、好ましくはアルキルまたはアルケニル基、例えばメチルを表し；R⁴は炭化水素基、好ましくはC₁～C₁₈のアルキレン基またはC₁～C₁₈、さらに好ましくはC₁～C₈のアルキレンオキシ基を表し；Q⁻はハロゲン化物イオン、好ましくは塩化物であり；rは2～20、好ましくは2～8の平均統計値を表し；sは2～200、好ましくは20～50の平均統計値を表す)。この種類の好ましいポリマーは、「UCARシリコーンALE56」の名称でUnion Carbideから入手可能である。

【0224】

適切な不揮発性分散シリコーン化合物を開示する参考文献としては、米国特許第2,826,551号(Geen)、米国特許第3,964,500号(Drakoff、1976年6月22日発行)、米国特許第4,364,837号(Pader)および英国特許第849,433号(Woolston)が挙げられる(これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする)。Petrarch Systems, Inc., 1984により分類された「Silicon Compounds」も援用して本文の一部とする。この文献は、適切なシリコーン化合物の広範囲であるが排他的ではない一覧表を提供する。

【0225】

特に有用であり得る別の不揮発性分散シリコーンは、シリコーンゴムである。

「シリコーンゴム」という用語は、本明細書中で用いる場合、25℃で1,000,000センチストークス以上の粘度を有するポリオルガノシロキサン物質を意味する。本明細書に記載したシリコーンゴムは、前記のシリコーン化合物と多少の重複をも有し得る、と認識される。この重複は、これらの物質のいかなるものも限定するものではない。シリコーンゴムは、Petrarchにより記載されており、その他の例としては、米国特許第4,152,416号 (Spitzer等、1979年5月1日発行) およびNoll, Walter, Chemistry and Technology of Silicones, New York: Academic Press 1968が挙げられる。General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE 30, SE 33, SE54 and SE76もシリコーンゴムを記載している (これらの記載内容をすべて、援用して本文の一部とする)。「シリコーンゴム」は、典型的には、約200,000を越える、一般的には約200,000~約1,000,000の高分子量を有する。特定の例としては、ポリジメチルシロキサン、ポリ (ジメチルシロキサンメチルビニルシロキサン) コポリマー、ポリ (ジメチルシロキサンジフェニルシロキサンメチルビニルシロキサン) コポリマーおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0226】

高架橋高分子シロキサン系であるシリコーン樹脂も有用である。架橋は、シリコーン樹脂の製造中に三官能性および四官能性シランの一官能性または二官能性あるいはその両方のシランとの混入により導入される。当業界では十分理解されているように、シリコーン樹脂を生じるために必要な架橋の程度は、シリコーン樹脂に混入される特定のシラン単位によって変わる。概して、乾燥すると剛性または硬質の皮膜を生じるように十分レベルの三官能性および四官能性シロキサンモノマー単位を有し、したがって十分レベルの架橋を有するシリコーン物質は、シリコーン樹脂であると考えられる。酸素原子対ケイ素原子の比率は、特定のシリコーン物質中の架橋レベルを示す。ケイ素原子1個当たり少なくとも約1.1個の酸素原子を有するシリコーン物質は、一般的に本明細書中ではシリコーン樹脂である。好ましくは酸素原子：ケイ素原子の比率は、少なくとも約1.2:1.0である。シリコーン樹脂の製造に用いられるシランとしては、モノメチル、ジメチル、トリメチル、モノフェニル、ジフェニル、メチルフェニル

、モノビニルおよびメチルビニルクロロシランおよびテトラクロロシランが挙げられ、メチル置換シランが最も一般的に利用される。好ましい樹脂は、General ElectricによりGE SS4230およびSS4267として提供される。市販のシリコン樹脂は一般に、低粘性揮発性または不揮発性シリコン流体での溶解形態で供給される。本明細書中で用いられるシリコン樹脂は、当業者には容易に明らかになるように、このような溶解形態で供給され、本発明の組成物中に混入されるべきである。理論に縛られることなく、シリコン樹脂は毛髪上でその他のシリコン化合物の沈着を増強し、高屈折率容量で毛髪の光輝度を増強し得る、と考えられる。

【0227】

その他の有用なシリコン樹脂は、ポリメチルシルセキオキサン(CTF A名)を有する物質のようなシリコン樹脂粉末であり、これはトスパール(商品名)としてToshiba Siliconesから市販されている。

これらのシリコン化合物の製造方法は、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 15, Second Edition, pp. 204-308, John Wiley & Sons, Inc., 1989に見出され得る(この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする)。

【0228】

シリコン物質およびシリコン樹脂は特に、「MDTQ」命名法として当業者に周知の速記命名法系により便利に同定され得る。この系の下では、シリコンは、シリコンを作り上げる種々のシロキサンモノマー単位存在によって記載される。要するに、記号Mは一官能性単位 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ を表し；Dは二官能性単位 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ を表し；T是三官能性単位 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1.5}$ を表し；Qはクアドリーまたはテトラ(四)官能性単位 SiO_2 を表す。単位記号のダッシュ、例えばM'、D'、T'およびQ'はメチル以外の置換基を表し、各々の発生に関して特に定義されねばならない。典型的な代替的置換基としては、ビニル、フェニル、アミノ、ヒドロキシ等のような基が挙げられる。シリコンにおける各々の種類の単位の総数またはその平均を示す記号の下付用語に関して、あるいは分子量と組合せて特に示される比として、種々の単位のモル比は、

MDTQ系においてシリコン物質の説明を完結する。シリコン樹脂におけるT、Q、T' および/またはQ' 対D、D'、Mおよび/またはM' に対する一層高い相対モル量は、一層高いレベルの架橋を示す。しかしながら、前記のように、架橋の全体的レベルは酸素対ケイ素比によっても示される。

【0229】

本明細書中で用いるための好ましいシリコン樹脂は、MQ、MT、MTQ、MQおよびMDTQ樹脂である。したがって、好ましいシリコン置換基は、メチルである。特に好ましいのは、MQ樹脂であり、この場合、M：Q比は約0.5：1.0～約1.5：1.0であり、樹脂の平均分子量は約1000～約10,000である。

【0230】

非イオン性ポリマー

本明細書中で有用な非イオン性ポリマーとしては、セルロース誘導体、疎水性の改質セルロース誘導体、エチレンオキシドポリマーおよびエチレンオキシド/プロピレンオキシドベースのポリマーが挙げられる。適切な非イオン性ポリマーはセルロース誘導体であり、これには例えばベネセルの商品名を有するメチレンセルロース、ナトロソルの商品名を有するヒドロキシエチルセルロース、クルセルの商品名を有するヒドロキシプロピルセルロース、ポリスルフ67の商品名を有するセチルヒドロキシエチルセルロース（すべて供給元Herculus）が含まれる。その他の適切な非イオン性ポリマーは、カーボワックス（CARBOWAX）PEG、ポリオックス（POLYOX）WASRおよびユーコンフルード（UCON FLUIDS）（すべてAmerchol）の商品名を有するエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドベースのポリマーである。

【0231】

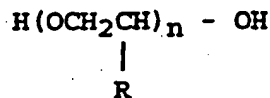
ポリアルキレングリコール

これらの化合物は、毛髪に柔らかい、湿った感じを付与するよう意図される組成物に特に有用である。存在する場合、ポリアルキレングリコールは、典型的には、組成物の約0.025%～約1.5%、好ましくは約0.05%～約1%、さらに好ましくは約0.1%～約0.5%のレベルで用いられる。

ポリアルキレングリコールは、下記の一般式により特徴付けされる：

【0232】

【化55】



【0233】

(式中、RはH、メチルおよびそれらの混合物からなる群から選択される)。RがHである場合、これらの物質はエチレンオキシドのポリマーであり、これらはポリエチレンオキシド、ポリオキシエチレンおよびポリエチレングリコールとしても知られている。Rがメチルである場合、これらの物質はプロピレンオキシドのポリマーであり、これらはポリプロピレンオキシド、ポリオキシプロピレンおよびポリプロピレングリコールとしても知られている。Rがメチルである場合、その結果生じるポリマーの種々の位置異性体が存在し得るとも理解される。

【0234】

上述の構造式において、nは約1500～約25,000、好ましくは約2500～約20,000、さらに好ましくは約3500～約15,000の平均値を有する。

【0235】

本明細書中で有用なポリエチレングリコールポリマーは、RがHで、nが約2,000の平均値を有するPEG-2M (PEG-2MはポリオックスWSR (商品名) N-10としても知られており、これはPEG-2,000としてUnion Carbideから入手可能である)；RがHで、nが約5,000の平均値を有するPEG-5M (PEG-5MはポリオックスWSR (商品名) N-35およびポリオックスWSR (商品名) N-80としても知られており、これらはともにPEG-5,000およびポリエチレングリコール300,000としてUnion Carbideから入手可能である)；RがHで、nが約7,000の平均値を有するPEG-7M (PEG-7MはポリオックスWSR (商品名) N-750としても知られており、Union Carbideから入手可能である)；RがHで、nが約9,000の平均値を有するPEG-9M (PEG-9MはポリオックスWSR (商

品名) N-3333としても知られており、Union Carbideから入手可能である) ;そしてRがHで、nが約14,000の平均値を有するPEG-14M (PEG-14MはポリオックスWSR (商品名) N-3000としても知られており、Union Carbideから入手可能である) である。その他の有用なポリマーとしては、ポリプロピレングリコールおよび混合ポリエチレン/ポリプロピレングリコールが挙げられる。

【0236】

定着性ポリマー

本明細書中の組成物は、定着性ポリマーを含み得る。本明細書中で有用な定着性ポリマーは、毛髪にスタイリングまたはセッティング効果を提供するものであり、例えば両性定着性ポリマー、陰イオン性定着性ポリマー、陽イオン性定着性ポリマー、非イオン性定着性ポリマーおよびシリコングラフト化コポリマーが含まれる。本節の定着性ポリマーは、それらが皮膜形成特徴を有し、本明細書中では定着性ポリマーの3%水性溶液は約2,000cps以下の粘度を提供する点で、前記のコンディショニング剤ポリマーおよび後述する沈澱防止剤ポリマーとは区別できる。

【0237】

定着性ポリマーは、存在する場合は、好ましくは組成物の約0.01重量%~約10重量%のレベルで含まれる。2つまたはそれ以上の定着性ポリマーが用いられる場合、各定着性ポリマーは組成物の約5重量%を超えない。

【0238】

両性定着性ポリマー

本明細書中で有用な両性定着性ポリマーとしては、以下の(1)および(2)に記載したようなベタイン化両性定着性ポリマー、ならびに以下の(3)および(4)に記載したような非ベタイン化両性定着性ポリマーが挙げられる。

【0239】

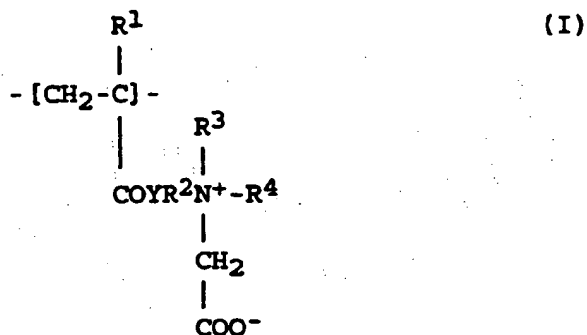
ベタイン化両性定着性ポリマー

(1) 本明細書中で有用なのは、少なくとも次式の単位を含有するベタイン化ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレートまたはジアルキルアミノアルキ

ル（メタ）アクリルアミドのポリマーである：

【0240】

【化56】



【0241】

（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、YはOまたは $-\text{NH}-$ を示し、 R^3 および R^4 は互いに独立に水素または炭素数1～4のアルキルを示し、1つの陽イオン性誘導体は1つ又はそれ以上の脂肪鎖と結合されそして任意に第四級化される少なくとも1つの窒素原子を含有する陽イオン性界面活性剤から成り、あるいはポリアミン、ポリアミノポリアミンまたはポリ（第四アンモニウム）型の陽イオン性ポリマーから成り、このアミンまたはアンモニウム基はポリマー鎖の一部を形成するかまたはそれに結合される）。これらのポリマーは、通常、500～2,000,000の分子量を有する。

【0242】

上述の式（I）に対応する単位を含有する両性ポリマーは一般に、前記の式（I）の単位の他に、少なくとも下記式の単位を含有するコポリマーの形態である：

【0243】

【化57】



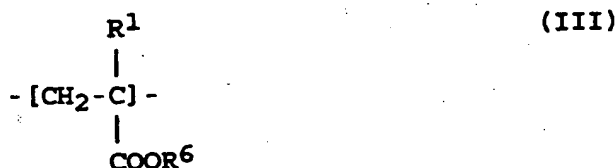
【0244】

(式中、 R^1 は前記と同様であり、 R^5 は炭素数4～24のアルカリまたはアルケニル基または炭素数4～24のシクロアルキル基を表す)。

前記の単位(I)および(II)の他に、次式の単位を含有するターポリマー、テトラポリマーまたはペンタポリマーを用いることもできる：

【0245】

【化58】



【0246】

(式中、 R^6 は好ましくは炭素数1～3のアルキルまたはアルケニル基を示し、 R^1 は前記と同様である)。

ポリマーの総重量に対して、式(I)の単位は好ましくは25～45重量%の量で存在し、式(II)の単位は好ましくは5～65重量%の量で存在し、式(III)の単位は好ましくは50重量%までの量で存在する。

【0247】

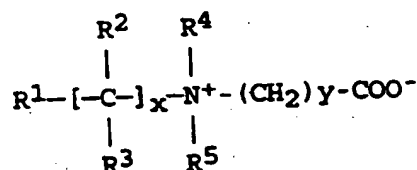
特に好ましいポリマーは、Yが酸素原子であり、 R^2 が基 $-C_2H_4-$ を示し、 R^3 および R^4 がメチルを示し、 R^5 が炭素数4～18のアルキル基を示し、 R^6 が炭素数1～3のアルキル基を示す式(I)、(II)および(III)の単位を含有するコポリマーである。このポリマーの平均分子量は、好ましくは50,000～100,000である。このポリマーは、「ユカフォーマー(Yukaformer)」または「ディアフォーマー(Diaformer)」(供給元Mitsubishi Chemical Corporation)の商品名で販売されている。

【0248】

(2) 本明細書中で有用なのは、次式に由来する双性イオン性単位を含有するペタイン化ポリマーである：

【0249】

【化59】



【0250】

(式中、R¹は重合可能不飽和基、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミド基を示し、xおよびyは独立に1～3の整数を表し、R²およびR³は独立に水素、メチル、エチルまたはプロピルを表し、R⁴およびR⁵は独立に、R⁴およびR⁵の炭素数合計が10を超えないような水素原子またはアルキル基を表す)。

【0251】

非常に好ましいベタイン化両性ポリマーとしては、ユカフォーマーSM、ユカフォーマーFH、ユカフォーマー301、ユカフォーマー204WL、ユカフォーマー510、ユカフォーマーM-75、ユカフォーマーR250S、ディアフォーマーZ-SMおよびディアフォーマーZ-W (供給元Mitsubishi Chemical Corporation) のような市販物質が挙げられる。

【0252】

非ベタイン化両性定着性ポリマー

(3) 本明細書中で有用なのは、少なくとも1つのカルボキシル基を有するビニルモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸またはαクロロアクリル酸と、ジアルキルアミノアルキルメタクリレートおよびアクリレートならびにジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドおよびアクリルアミドのような少なくとも1つの塩基性窒素原子を含有する置換ビニル化合物である塩基性モノマーとの共重合から得られる非ベタイン化両性ポリマーである。

【0253】

(4) 有用なのは、以下の：

- i) アルキル基により窒素上で置換されるアクリルアミドまたはメタクリル

アミドの中から選択される少なくとも1つのモノマー、

i i) 1つ又はそれ以上の反応性カルボキシル基を含有する少なくとも1つの酸性コモノマー、ならびに

i i i) アクリルおよびメタクリル酸の第一、第二および第三アミン置換基ならびに第四アンモニウム置換基を有する少なくとも1つの塩基性コモノマー、例えばエステル

から得られる単位を含有する非ベタイン化両性ポリマーである。

【0254】

特に最も好ましいN-置換アクリルアミドまたはメタクリルアミドは、アルキル基が炭素数2~12である群、特にN-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミドおよびN-ドデシルアクリルアミド、ならびに対応するメタクリルアミドでもある。酸性コモノマーは、特に、アクリル、メタクリル、クロトン、イタコン、マレインおよびフマル酸から選択され、アルキルが1~4の炭素数を有するマレイン酸またはフマル酸のアルキルモノエステルから選択される。

【0255】

好ましい塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N, N'-ジメチルアミノエチルおよびN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

【0256】

非常に好ましい非ベタイン化両性ポリマーとしては、市販物質、例えばアンフォマー (AMPHOMER)、アンフォマーSH701、アンフォマー28-4910、アンフォマーLV71およびアンフォマーLV47 (供給元National Starch & Chemical) の商品名のオクチルアクリルアミン/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーが挙げられる。

【0257】

陽イオン性定着性ポリマー

本明細書中で有用な陽イオン性定着性ポリマーは以下のものである：

(1) ビニルピロリドン／第四級化ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレートコポリマー、例えばガフクアット734および755Nの商品名でGaf Corp.から販売されている；

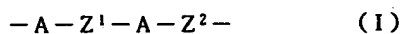
(2) 第四アンモニウム基を含有するセルロースエーテル誘導体；

(3) 陽イオン性多糖；

(4) 以下の基から選択される陽イオン性ポリマー：

【0258】

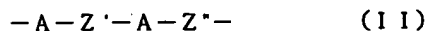
i) 次式の単位を含有するポリマー：



(式中、Aは2つのアミノ基を含有する基、好ましくはピペラジニル基を示し、 Z^1 および Z^2 は、独立に主鎖中に炭素数が約7までの直鎖または分枝鎖アルキレン基であり、これは非置換または1つ以上のヒドロキシル基により置換され、また1つ以上の酸素、窒素および硫黄原子、ならびに1～3個の芳香族および／または複素環式環も含有する二価の基を示し、この酸素、窒素および硫黄原子は一般にエーテルまたはチオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アミン、アルキルアミン、アルケニルアミン、ベンジルアミン、アミノキシド、第四アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステルおよび／またはウレタン基の形態で存在する；

【0259】

i i) 次式の単位を含有するポリマー：



(式中、Aは2つのアミノ基を含有する基、好ましくはピペラジニル基を示し、 Z' は記号 Z^3 および Z^4 を示すとともに、少なくとも1回は記号 Z^4 を示し； Z^3 は主鎖中に約7個までの炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖アルキレンまたはヒドロキシルアルキレン基である二価の基を示し、 Z^4 は主鎖中に炭素数が約7までの直鎖または分枝鎖アルキレン基である二価の基であり、これは非置換または1つ以上のヒドロキシル基により置換され、1つ又はそれ以上の窒素原子により遮断され、この窒素原子は炭素数1～4の、好ましくは炭素数4のアルキル鎖により置換され、これは任意に酸素原子により遮断され、任意に1つ又はそれ以上

のヒドロキシル基を含有する) ; ならびに、

【0260】

i i i) 前記の i) および i i) で示した式 (I) および (I I) のポリマーの、炭素数 1~6 のアルキルおよびベンジルハロゲン化物を伴うアルキル化生成物、アルキルトシレートまたはメシレート、ならびに酸化生成物。

【0261】

(5) ポリアミンによる酸化合物の多縮合により調製されるポリアミノーポリアミド。酸化合物は、二重結合を含有する有機ジカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸およびジカルボン酸、前記の酸のエステル、好ましくは炭素数 1~6 の低級アルカノールによるエステルならびにそれらの混合物であり得る。ポリアミンは、ビスー第一あるいはモノーまたはビスー第二ポリアルキレンーポリアミンであって、この場合、このポリアミンの 40 mol % までがビスー第一アミン、好ましくはエチレンジアミンまたはビスー第二アミン、好ましくはピペラジンであり、20 mol % までがヘキサメチレンジアミンであり得る。

【0262】

(6) 前記のポリアミノーポリアミドは、アルキル化および/または架橋され得る。アルキル化は、グリシドール、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはアクリルアミドを用いて実施され得る。架橋は、以下の架橋剤により実施される:

i) エピハロゲノヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和無水物およびビスー飽和誘導体を、ポリアミドーポリアミンのアミン基当たり 0.025~0.35 mol の架橋剤の割合;

i i) ビスーハロゲノヒドリン、ビスーアゼチジニウム化合物、ビスハロゲノアシルジアミンおよびビスー (アルキルハロゲン化物);

i i i) ビスーハロゲノヒドリン、ビスアゼチジニウム化合物、ビスハロゲノアシルージアミン、ビスー (アルキルハロゲン化物)、エピハロゲノヒドリン、ジエポキシドおよびビスー不飽和誘導体を包含する群から選択される化合物と、その化合物に対して反応性である二官能性化合物である別の化合物との反応により得られるオリゴマー; ならびに、

【0263】

iv) 化合物 i i) およびオリゴマー i i i) から選択され、1つ又はそれ以上の第三アミン基を含有する化合物であって、好ましくはメチルまたはエチルクロリド、プロミド、ヨージド、スルフェート、メシレートおよびトシレート、ベンジルクロリド若しくはプロミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシドならびにグリシドールから選択されたアルキル化剤で全体的にまたは部分的にアルキル化され得る化合物であり、ここで架橋がポリアミノポリアミドのアミノ基当たり0.025~0.35mol、特に0.025~0.2mol、さらに0.025~0.1molの架橋剤により実施され得る化合物の四級化生成物。

【0264】

(7) ポリアルキレンポリアミンとポリカルボン酸とを縮合し、その後、二官能性剤、例えばアルキル基が炭素数1~4で、好ましくはメチル、エチルまたはプロピルを示すアジピン酸/ジアルキルアミノヒドロキシアルキルジアルキレントリアミンコポリマーでアルキル化することにより得られるポリアミノポリアミド誘導体。

【0265】

有用なポリマーは、カータレチン (Cartaretine) F、F⁴またはF⁸の名称でSAN DOZから販売されているアジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンコポリマーである。

【0266】

(8) 2つの第一アミン基および少なくとも1つの第二アミン基を含有するポリアルキレンポリアミンと、ジグリコール酸および炭素数3~8の飽和脂肪族ジカルボン酸から選択されたジカルボン酸との反応により得られるポリマーで、ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸とのモル比が0.8:1~1.4:1であり、その結果生じるポリアミドは、0.5:1~1.8:1のエピクロロヒドリンとポリアミドの第二アミン基とのモル比でエピクロロヒドリンと反応せられる。

【0267】

有用なポリマーは、ヘルコセット (HERCOSETT) 57の名称でHercules Incorp

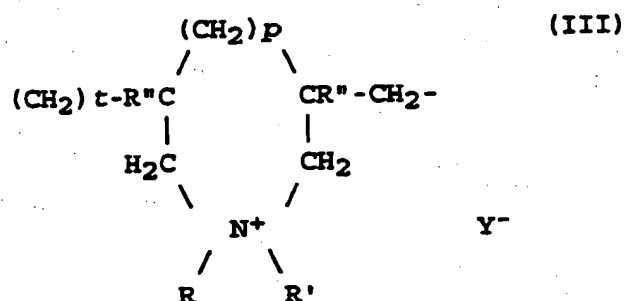
oratedから販売されているもの、およびPD170またはデルセット (DELSETTE)
) 101の名称でHerculesから販売されているものである。

【0268】

(9) 一般的に分子量20,000~3,000,000の環状ポリマー、例
 えば、鎖の主構成成分として、式(III)または(III')に対応する単位
 を含有するホモポリマー：

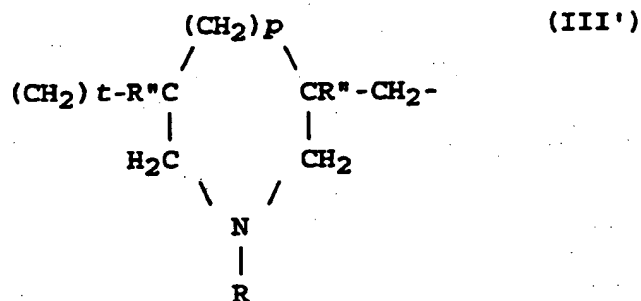
【0269】

【化60】



【0270】

【化61】



【0271】

(式中、pおよびtは0または1で、 $p+t=1$ であり、R*は水素またはメチ
 ルを示し、RおよびR'は互いに独立に炭素数1~22のアルキル基、アルキル
 基の炭素数が好ましくは1~5であるヒドロキシルアルキル基、または低級アミ
 ドアルキル基を示し、RおよびR'は、それらが結合される窒素原子と一緒にな
 って複素環基、例えばピペリジニルまたはモルホリニルを示すことができ、Yは
 臭化物、塩化物、酢酸塩、ホウ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、重硫酸塩、重亜硫

酸塩、硫酸塩またはリン酸塩である)。式ⅠⅠⅠおよびⅠⅠⅠ'の単位を含有するコポリマーは、アクリルアミドからまたはジアセトンアクリルアミドから誘導された単位も含有し得る。

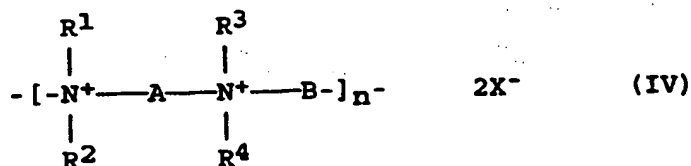
【0272】

上述の種類の第四アンモニウムポリマーの中で、好ましいのは、メルクアット(MERQUAT) 100の名称で販売され、分子量が100,000未満であるジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー、および分子量が500,000より大きく、メルクアット550の名称でCALGON Corporationから販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーである。

(10) 次式のポリマー(第四アンモニウム)化合物:

【0273】

【化62】



【0274】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立に、最大炭素数20の脂肪族、脂環式またはアリール脂肪族基、または低級ヒドロキシ脂肪族基、あるいはそれらが結合される窒素と一緒に任意に窒素以外の第二異種原子を含有する複素環式環であり、あるいは R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は基 $\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{R}^4$ (ここで、 R^3 は水素または低級アルキルを示し、 R^4 は SO 、 CN 、 $\text{CON}(\text{R}^6)_2$ 、 COOR^5 、 COR^5 、 COOR^7D または CONHR^7D を示し、 R^5 は低級アルキルを示し、 R^6 は水素または低級アルキルを示し、 R^7 はアルキレンを示し、 D は第四アンモニウム基を示す)を示し； A および B は独立に、炭素数2~20のポリメチレン基を表し、これは、直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和であることができ、主鎖中に挿入されて1つ又はそれ以上の基 $-\text{CH}_2-\text{Y}-\text{CH}_2-$ (ここで、 Y はベンゼン、酸素、硫黄、 S-O 、 SO_2 、 SS 、 NR^8 、 $\text{N}^+(\text{R}^9)_2$

X^{1-} 、 $CHOH$ 、 $NHCONH$ 、 $CONR^{18}$ または COO を示し、 X^{1-} は鉍酸または有機酸に由来する陰イオンを示し、 R^{18} は水素または低級アルキルを示し、 R^{19} は低級アルキルを示す)を含有することができ、あるいはAと R^1 および R^3 とは、それらが結合される2つの窒素原子と一緒になってピペラジン環を形成する。Aが直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和のアルキレンまたはヒドロキシアルキレン基を示す場合には、Bもまた基 $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$ を示すことができ、この場合、nは分子量が一般的に1,000~10,000であるように選択され、Dは以下のものを示す：

【0275】

i) 式 $O-Z-O$ のグリコール基であり、ここで式中、Zは直鎖または分枝鎖の炭化水素基または以下の式に相当する基を示す：

— $[CH_2-CH_2-O]$ $_x$ — CH_2-CH_2 —または

— $[CH_2-C(CH_3)H-O]$ $_y$ — $CH_2-C(CH_3)H$ —

(式中、xおよびyは、定義され且つ独特の重合程度を表す1~4の整数を示す

)；

ii) ビス-第二ジアミン基、例えばピペラジン誘導体；

iii) 式 $N-H-Y-NH$ のビス-第一ジアミン基であり、ここで式中、Yは直鎖または分枝鎖の炭化水素基を示す)、または二価基 $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$ を示し；あるいは、

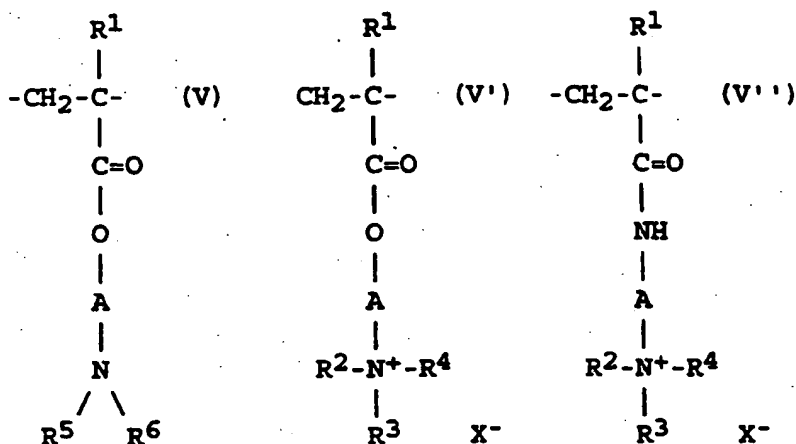
iv) 式 $N-H-CO-NH$ のウレイレン基)。

【0276】

(11) アクリル酸またはメタクリル酸から得られる、以下の少なくとも1つの単位を含有するホモポリマー：

【0277】

【化63】



【0278】

(式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、Aは直鎖または分枝鎖の炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～4のヒドロキシアルキル基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立に炭素数1～18のアルキル基、またはベンジル基を示し、 R^5 および R^6 はHまたは炭素数1～6のアルキルを示し、Xはメトスルフェートまたはハロゲン化物、例えば塩化物または臭化物を示す)。

【0279】

用い得る単数または複数のコモノマーは、典型的には以下の族に属する：アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、1つ又はそれ以上の低級アルキルによって窒素上で置換されたアクリルアミドおよびメタクリルアミド、アクリルおよびメタクリル酸のアルキルエステル、ビニルピロリドンおよびビニルエステル。

【0280】

有用なポリマーは、テテン (Teten) 205、210、220および240の名称でHerculesから販売されているCTFA名クアテルニウム38、37、49および42のアクリルアミド/ β -メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルフェートコポリマー、並びにカトレックス (Catrex) の名称でNational Starch & Chemicalsから販売されているアミノエチルアクリレートホスフェート/アクリレートコポリマー、10,000～1,000,000の、好ましくは15,000～500,000の分子量を有し、少なくとも1つの化粧品モノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレングリコー

ルおよび多不飽和架橋剤の共重合から得られる架橋グラフト陽イオン性ポリマー、例えばアモジメチコーン (AMODIMETHICONE) という名称でCTFA辞典に記載されているもの、例えばダウコーニング929陽イオン性エマルジョンの名称でその他の成分との混合物として市販されている製品である。

【0281】

(12) 用い得るその他の陽イオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン、鎖中にビニルピリジン単位またはビニルピリジニウム単位を含有するポリマー、ポリアミンとエピクロロヒドリン、ポリー (第四ウレイレ) およびキチン誘導体の縮合物である。

【0282】

非常に好ましい陽イオン性定着性ポリマーとしては、商品名セルクアットH100およびセルクアット (CELQUAT) L200 (National Starch & Chemicals) のポリクアテルニウム4、および商品名ガフクアット (GAFQUAT) 755N (ISP) のポリクアテルニウム11のような市販物質が挙げられる。

【0283】

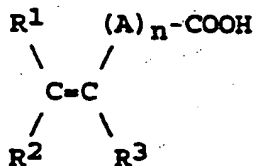
陰イオン性定着性ポリマー

本明細書中で有用な陰イオン性定着性ポリマーとしては、カルボン酸、スルホン酸またはリン酸に由来する単位を含有するポリマーが挙げられ、通常は500～5,000,000の分子量を有する。これらのポリマーは、水溶性ポリマーであって、この溶解性は中和により得られるものであり得る。

カルボン酸基は、次式に対応するもののような不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸により提供され得る：

【0284】

【化6.4】



【0285】

(式中、 n は0または1～10の整数であり、 A は、任意に飽和基の炭素原子と、または n が1より大きい場合には、異種原子、例えば酸素または硫黄を介して隣接メチレン基と結合するメチレン基を示し、 R^1 は水素原子あるいはフェニルまたはベンジル基を示し、 R^2 は水素原子、低級アルキル基またはカルボキシ基を示し、 R^3 は水素原子、低級アルキル基、 CH_2COOH 、あるいはフェニルまたはベンジル基を示す)。

【0286】

本発明によれば、カルボン酸基を含有する好ましいポリマーは以下のものである：

(1) アクリル酸またはメタクリル酸あるいはそれらの塩のホモポリマーまたはコポリマー、特にベルシコール (VERICOL) E または K およびウルトラホールド (ULTRAHOLD) の名称でBASFから、ダーバン (DARVAN) No. 7 の名称でVan der Biltから販売されているもの；レテン (RETEN) 421、423または425 の名称でHERCULESからそのナトリウム塩の形態で販売されているアクリル酸／アクリルアミドコポリマー；そしてヒダゲン (HYDAGEN) の名称でHENKELから販売されているポリヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩。

【0287】

(2) アクリルまたはメタクリル酸とモノエチレン系モノマー例えばエチレン、スチレン、ビニルまたはアリルエステルあるいはアクリルまたはメタクリル酸エステルとのコポリマーであり、これは任意に、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール上にグラフト化され、任意に架橋される。その他のこのようなコポリマーは、任意にそれらの鎖中に N -アルキル化および／または N -ヒドロキシル化アクリルアミド単位を含有する。例えばクアドラマー (QUADRAMER) 5 の名称でAmerican Cyanamidから販売されているもの。

【0288】

(3) クロトン酸から誘導されたコポリマー、例えばそれらの鎖中にビニルアセテートまたはプロピオネート単位、ならびに任意にその他のモノマー、例えば適切な場合には、グラフト化および架橋されるこれらのポリマーに関して炭素数が少なくとも5の炭化水素鎖を有する飽和直鎖または分枝鎖カルボン酸のアリル

またはメタリルエステル、ビニルエーテルまたはビニルエステル、あるいは α -または β -環状カルボン酸のビニル、アリルまたはメタリルエステルのようなその他のモノマーを含有するもの。この場合の例としては、レシン (RESYN) 28-2930、28-2913および28-1310の商品名でNational Starch & Chemicalsから販売されているものが挙げられる。

【0289】

(4) マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸または無水物と、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハロゲン化物、フェニルビニル誘導体、アクリル酸およびそのエステルとのポリマー、例えばガントレッツ (GANTREZ) A、SPおよびEPの名称でISPから販売されているもの。その他のポリマーとしては、この種類に含まれるのは、マレイン酸、シトラコン酸およびイタコン酸無水物とアリルまたはメタリルエステルとの、任意にアクリルアミドまたはメタクリルアミド基を有するコポリマー、あるいは α -オレフィン、アクリルまたはメタクリル酸エステル、それらの鎖中のアクリルまたはメタクリル酸あるいはビニルピロリドン単位とのコポリマーで、無水基はモノエステル化またはモノアミド化され得る。

【0290】

(5) カルボキシレート基を含有するポリアクリルアミド。スルホン酸基を包含するポリマーとしては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、リグノスルホン酸またはナフタレンスルホン酸単位を含有するポリマーが挙げられる。これらのポリマーは、特に以下の中から選択される：

【0291】

i) 分子量1,000~100,000のポリビニルスルホン酸塩、ならびに不飽和コモノマー、例えばアクリルまたはメタクリル酸あるいはそのエステルとの、置換または非置換アクリルアミドまたはメタクリルアミド、ビニルエステル、ビニルエーテルおよびビニルピロリドンとのコポリマー。

ii) ポリスチレンスルホン酸塩、例えばフレキサ500および130の名称でNational Starch & Chemicalsから販売されているナトリウム塩。

【0292】

i i i) リグニンから得られるスルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、特にカルシウムリグノスルホネートまたはナトリウムリグノスルホネートで、例えばマラスパースC-21の名称でAmerican Can Co.から販売されている製品、およびAvebeneから販売されているC₁₀～C₁₄の製品。

i v) 塩化アルキルナフタレンスルホン酸単位を含有するポリマー、例えばダーバンNo. 1の名称でVan der Biltから販売されているナトリウム塩。

【0293】

陰イオン性モノマーを含む本明細書中の陰イオン性毛髪定着性ポリマーは、好ましくは、液体毛髪用化粧品組成物のシャンプー除去能力を補助するために、少なくとも部分的中和形態で用いられる。組成物中では、ポリマーの中和は、無機塩基、好ましくはKOHの使用により成し遂げられる。しかしながら、有機塩基、好ましくはAMP（アミノメチルプロパノール）ならびに無機および有機塩基の混合物を用いても、ヘアスタイリング組成物中での中和の所望のレベルをもたらし得る。全体で、使用される各ポリマーの酸性モノマーの約50%～約100%、好ましくは約70%～約100%、最も好ましくは約80%～約100%が塩基で中和されるべきである。

【0294】

有機または無機の慣用的に用いられる如何なる塩基も、それらが本明細書中に明記されたように用いられる場合、酸性ポリマーの中和のために用い得る。アルカリ、アルカリ土類およびアミノアルコールの水酸化物は、適切な中和剤である。

【0295】

本発明の組成物中に含まれ得る適切な有機中和剤の例としては、アミン、特にアミノアルコール、例えば2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール (AMPD)、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (AEPD)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)、2-アミノ-1-ブタノール (AB)、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、モノイソプロパノールアミン (MIPA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、トリイソプロパノールアミン

(TIPA)、ジメチルステアラミン(DMS)およびアミノメチルプロパノール(AMP)ならびにそれらの混合物が挙げられる。

【0296】

本発明のヘアケア組成物中に用いるための好ましい中和剤は、水酸化カリウムおよびナトリウムである。

非常に好ましい陰イオン性定着性ポリマーとしては、レシン28-2930、レシン28-2913およびレシン28-1310の商品名でNational Starch & Chemicalsから販売されているビニルアセテート/クロトン酸/ビニルネオデカノエートコポリマーおよびビニルアセテート/クロトン酸コポリマー、ならびにルビマー(LUVIMER)100P、ウルトラホールド8およびウルトラホールドストロング(ULTRAHOLDSTRONG)の商品名でBASF Corporationから販売されているアクリレートコポリマーおよびアクリレート/アクリルアミドコポリマーのよ

うな市販物質が挙げられる。

【0297】

非イオン性定着性ポリマー

本明細書中で有用な非イオン性定着性ポリマーは、ビニルピロリドンまたはビニルカプロラクタムホモポリマー、およびビニルピロリドンとビニルアセテートとのコポリマー、例えばスピスコルK等級およびルビスコルVA等級(BASF Corporation)の商品名を有するものである。

【0298】

シリコングラフト化コポリマー

本明細書中で有用なシリコングラフト化コポリマーとしては、ビニル高分子主鎖(AおよびBモノマー)を有し、重量平均分子量約1,000~約50,000のポリジメチルシロキサンマクロマー(Cマクロマー)をこのような主鎖にグラフトしたものが挙げられる。好ましくは、これらのコポリマーは、約50.0%~約99.9%のAおよびBモノマーの組合せと、約0.1%~約50.0%のCマクロマーとを含有し、この場合、Aは親油性低極性フリーラジカル的重合性ビニルモノマー、例えばメタクリルまたはアクリル酸エステルであり、Bは親水性極性モノマーであって、Aと共重合され、例えばアクリル酸、N,N-ジ

メチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルピロリドン、または第四級化ジメチルアミノエチルメタクリレートであり、Cはポリジメチルシロキサンを基礎にして約1,000~約50,000の重量平均分子量を有するシリコーン含有マクロマーである。好ましいシリコーングラフト化コポリマーは、約-20℃より高いTgと、約10,000~約1,000,000の分子量を有するものである。

【0299】

本明細書中で適切なシリコーングラフト化コポリマーは、下記に列挙したものであり、この場合、数字はコポリマー中のモノマーとマクロマーの重量比を示し、シリコーンマクロマーS1は分子量約20,000のジメチルポリシロキサンであり、シリコーンマクロマーS2は分子量約10,000のジメチルポリシロキサンである：

【0300】

1) 20/63/17のアクリル酸/ｔ-ブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約100,000。

2) 10/70/20のジメチルアクリルアミド/イソブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約400,000。

3) 60/20/20のジアリルジメチルアンモニウムメタクリレート/イソブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約500,000。

4) 40/40/20のアクリル酸/メチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS1であり、これはコポリマー分子量約400,000。

5) 10/70/20のアクリル酸/ｔ-ブチルメタクリレート/シリコーンマクロマーS1であり、これはコポリマー分子量約300,000。

【0301】

6) 25/65/10のアクリル酸/イソプロピルメタクリレート/シリコーンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約200,000。

7) 60/25/15のN,N'-ジメチルアクリルアミド/メトキシエチル

メタクリレート／シリコンマクロマーS1であり、これはコポリマー分子量約200,000。

8) 12/64/4/20のN, N'-ジメチルアクリルアミド／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルメタクリレート／シリコンマクロマーS1であり、これはコポリマー分子量約300,000。

9) 30/40/10/20のN, N'-ジメチルアクリルアミド／イソブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルメタクリレート／シリコンマクロマーS1であり、これはコポリマー分子量約300,000。

10) 80/20のt-ブチルアクリレート／シリコンマクロマーS2であり、これはコポリマー分子量約150,000。

【0302】

担体

本明細書中の組成物は、担体を包含し得る。担体のレベルおよび種は、他の構成成分との相溶性および製品の所望の特徴により選択される。例えば、低沸点を有する高パーセンテージの揮発性溶媒および／または液体発泡剤は、毛髪上に残留されることを目的とする製品形態のために適切に用いられる。一方、揮発性および不揮発性溶媒の水溶液は、本製品で毛髪を洗浄または処理後に毛髪からリンスオフされることを目的とする製品形態のために適切に用いられる。

【0303】

本発明で有用な担体としては、揮発性溶媒、不揮発性溶媒、液体発泡剤およびそれらの混合物が挙げられる。

本明細書中で有用な揮発性溶媒としては、水および炭素数1～3の低級アルキルアルコールおよび炭素数約5～8の炭化水素が挙げられる。好ましい揮発性溶媒は、水、エタノール、イソプロパノール、ペンタン、ヘキサンおよびヘプタンである。本明細書中で有用な水としては、脱イオン水、および無機陽イオンを含有する天然水源からの水が挙げられる。脱イオン水が好ましい。

【0304】

本明細書中で有用な不揮発性溶媒としては、炭素数が3より大きいアルキルアルコール、多価アルコールが挙げられる。本明細書中で有用な多価アルコールと

しては、1, 2-プロパンジオールまたはプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコールおよび1, 4-ブチレングリコールが挙げられる。

【0305】

液体発泡剤は、ムースおよびヘアスプレー製品形態のために用い得る。液体発泡剤は、本発明で用いる場合、残りの構成成分、包装および製品を立てて使うかまたは逆さにして使うといった変数により選択される。

【0306】

本明細書中で有用な液体発泡剤としては、フルオロ炭化水素、例えばDuPontから入手可能なジフルオロエタン152a、ならびにプロパン、イソブタン、n-ブタンのような炭化水素、LPG（液体石油ガス）、二酸化炭素、亜酸化窒素、窒素および圧縮空気のような炭化水素の混合物が挙げられる。

【0307】

付加的構成成分

本発明の組成物は、最終生成物の所望の特徴によって当業者が選択し得る種々の付加的構成成分を含み得る。付加的構成成分としては、例えば多価金属陽イオン、沈殿防止剤およびその他の付加的構成成分が挙げられる。

【0308】

多価金属陽イオン

適切な多価金属陽イオンとしては、二価および三価金属が挙げられるが、二価金属が好ましい。金属陽イオンの例としては、アルカリ土類金属、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛および銅、ならびに三価金属、例えばアルミニウムおよび鉄が挙げられる。好ましいのは、カルシウムおよびマグネシウムである。

多価金属陽イオンは、無機塩、有機塩または水酸化物として付加され得る。多価金属陽イオンは、前記のような陰イオン性界面活性剤との塩としても付加され得る。

【0309】

好ましくは、多価金属陽イオンは、無機塩または有機塩として導入される。無

機塩としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩または硫酸塩、さらに好ましくは塩化物または硫酸塩が挙げられる。有機塩としては、L-グルタミン酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、フマル酸塩、L-グルタミン酸塩酸塩および酒石酸塩が挙げられる。

【0310】

本明細書の組成物中に多価金属陽イオンを導入する方式として陰イオン性界面活性剤の多価塩が用いられる場合には、陰イオン性界面活性剤の一分画だけが多価形態であり得て、残りの陰イオン性界面活性剤は必然的に一価形態で付加される、ということは、当業者には明らかである。

【0311】

コンディショニングシャンプー組成物の硬度は、当業界での標準的方法により、例えばエチレンジアミン四酢酸(EDTA)滴定により測定され得る。組成物が、認知可能な色の変化を生じるEDTA滴定の能力を妨げる染料またはその他の色物質を含有する場合には、硬度は、妨害染料または色の非存在下で組成物から確定される必要がある。

【0312】

沈澱防止剤

好ましい付加的構成成分は、特に高粘度および/または大粒子サイズのシリコン化合物を包含する組成物のための沈澱防止剤である。存在する場合、沈澱防止剤は、組成物中に分散形態で存在する。沈澱防止剤は一般に、組成物の重量の約0.1重量%~約10重量%、さらに典型的には約0.3重量%~約5.0重量%包含される。

【0313】

好ましい沈澱防止剤としては、アシル誘導体、例えばエチレングリコールステアレート、モノおよびジステアレートの両方、長鎖アミノキシド、例えば、アルキル(C₁₆~C₂₂)ジメチルアミノキシド、例えばステアリルジメチルアミノキシドおよびそれらの混合物が挙げられる。シャンプー組成物中に用いる場合、これらの好ましい沈澱防止剤は、結晶形態で組成物中に存在する。これらの沈澱防止剤は、米国特許第4,741,855号に記載されている。

【0314】

その他の適切な沈澱防止剤としては、好ましくは炭素数約16～約22、さらに好ましくは炭素数約16～18の脂肪酸のアルカノールアミンが挙げられる。その好ましい例としては、ステアリン酸モノイソプロパノールアミド、ココモノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノイソプロパノールアミドおよびステアリン酸モノエタノールアミドステアレートが挙げられる。

【0315】

その他の適切な沈澱防止剤としては、N、N-ジヒドロカルビルアミド安息香酸およびその可溶性塩（例えばNaおよびK塩）、特にこの族のN、N-ジ（水素化）C₁₆、C₁₈および獣脂アミド安息香酸種が挙げられる。これらはStepan Company (Northfield Illinois, USA) から市販されている。

【0316】

その他の適切な沈澱防止剤としては、キサンタンゴムが挙げられる。シリコーン含有シャンプー組成物中の沈澱防止剤としてのキサンタンゴムの使用は、例えば米国特許第4,788,006号（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されている。長鎖アシル誘導体とキサンタンゴムの組合せも、シャンプー組成物中の沈澱防止剤として用い得る。このような組合せは、米国特許第4,704,272号（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されている。

【0317】

その他の適切な沈澱防止剤としては、カルボキシビニルポリマーが挙げられる。これらのポリマーの中で好ましいのは、米国特許第2,798,053号（この記載内容をすべて、援用して本文の一部とする）に記載されているようなポリアリルスクロースで架橋されたアクリル酸のコポリマーである。これらのポリマーの例としては、ペンタエリトリールのアリルエーテル、スクロースのアリルエーテルまたはプロピレンのアリルエーテルで架橋されたアクリル酸のホモポリマーであるカルボマーが挙げられる。中和剤、例えばアミノメチルプロパノール、トリエタノールアミンまたは水酸化ナトリウムが必要とされ得る。

【0318】

組成物にゲル様粘性を付与し得るものを含めたその他の適切な沈澱防止剤が本組成物中に用いられ得る。それらの例としては、例えば水溶性またはコロイド的水溶性ポリマー様セルロースエーテル、例えばヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ならびにグアーゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルグアーゴム、デンプンおよびデンプン誘導体などの物質が挙げられる。

【0319】

その他の付加的構成成分

広範な種々のその他の付加的構成成分が、本発明の組成物中に処方され得る。これらの例を以下に示す：その他のコンディショニング剤、例えばペプテイン2000 (Hormel) の商品名を有する加水分解コラーゲン、Eミックス-d (Eisai) の商品名を有するビタミンE、パンテノール (Roche)、パンテニルエチルエーテル (Roche)、加水分解ケラチン、タンパク質、植物抽出物および栄養素；担体中に水不溶性構成成分を分散するための乳化界面活性剤；防腐剤、例えばベンジルアルコール、メチルパラベン、プロピルパラベンおよびイミダゾリジニルウレア；pH調整剤、例えばクエン酸、クエン酸ナトリウム、コハク酸、リン酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム；概して、酢酸カリウムおよび塩化ナトリウムのような塩；着色剤、例えば任意のFD&CまたはD&C染料；毛髪酸化剤（ブリーチ剤）、例えば過酸化水素、過ホウ酸塩および過硫酸塩；毛髪還元剤、例えばチオグリコレート；香料；ならびに金属イオン封鎖剤、例えばジナトリウムエチレンジアミンテトラアセテート；紫外線および赤外線遮断および吸収剤、例えばオクチルサリチレート、ならびにフケ防止剤、例えば亜鉛ピリジンチオン。このような任意の成分は一般に、組成物の重量の約0.001重量%～約10.0重量%、好ましくは約0.01重量%～約5.0重量%のレベルで独立に用いられる。

【0320】

[実施例]

以下の実施例は、本発明の範囲内の実施形態をさらに説明し、実証する。実施

例は説明のためにのみ示されており、本発明を限定するものではなく、本発明の精神および範囲を逸脱しない限り、その多数の変更がなされ得る。成分は、以下に別記しない限り、化学名またはCTFA名で同定される。

【0321】

【表1】

実施例1-5リーブオンスプレー

	実施例 I	実施例 II	実施例 III	実施例 VI	実施例 V
構成成分	重量%				
1,4-ビス(2-シアノ スチリル)ベンゼン ^{*1}	0.50				
ジナトリウム-1,4-ビス (2-スルホスチリル) ピフェニル ^{*2}		0.50			
4,4'-ビス [(4-アニリノ-6-ビス (2-ヒドロキシエチル) アミノ-1,3,5- トリアジン-2-イル) アミノ]スチルベン-2,2'- ジスルホン酸 ^{*3}			1.00		
4-メチル-6,7- ジヒドロキシマリン				0.25	
4-メチル-7,7'- ジメチルアミノマリン				0.25	
4,4'-ビス(5-メチル ベンズオキサノール-2- イル)スチルベン ^{*4}					0.50
カルボマー956 ^{*5}	0.26	0.26			
クエン酸 ^{*6}	0.10	0.10			
L-グルタミン酸 ^{*7}			0.10	0.10	0.10
オクチルメトキシ シンナメート ^{*8}	0.01	0.01			
ステアラミドプロピル ジメチルアミン ^{*9}			0.50	0.50	0.50
シリコーンエマルジョン ^{*10}	5.80	5.80			
防腐剤	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
香料	0.15	0.15	0.08	0.08	0.08
加水分解コラーゲン ^{*37}	0.01				
ビタミンE ^{*38}	0.01				
パンテノール ^{*39}	0.025				
パンテニル エチルエーテル ^{*40}	0.025				
脱イオン水	100まで調製				
色変化	平均値				
a値					
処理側	0.63	2.51	2.90	2.27	0.44
対照側	0.81	2.05	2.79	2.88	1.16
変化	0.18	0.46	0.11	0.61	0.72
b値					
処理側	0.11	1.11	1.61	1.70	0.77
対照側	0.58	2.60	2.98	2.67	1.16
変化	0.47	1.49	1.37	0.97	0.39

【0322】

【表2】

実施例6-9リーブオンヘアローション

	実施例 VI	実施例 VII	実施例 VIII	実施例 IX
構成成分	重量%			
ジナトリウム-1,4-ビス(2-スルホステリル)ビフェニル*2	1.00	0.20		
2-(4-スチリル-3-スルホフェニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール*11		0.20		
1-(4-アミドスルホニルフェニル)-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン*12			1.00	
2,4-ジメトキシ-6-(1'ピレニル)-1,3,5-トリアジン*13				0.50
アクリレート/ステアレス-20メタクリレートコポリマー*14	1.75			
アミノメチルプロパノール*15	2.10			
セチルアルコール*16	2.00	0.50	0.50	0.50
セチルヒドロキシエチルセルロース*17		0.75	0.75	0.75
クエン酸*8	0-0.2	0-0.2	0-0.2	0-0.2
ラウリルメチルグルセス-10ヒドロキシプロピルジモニウム*18 クロリド*19		1.00	1.00	1.00
ペンタエリトリール テトライソステアレート*20	1.00	3.00	3.00	3.00
ポリエチレングリコール*21	0.50	0.50	0.50	0.50
ポリクアテルニウム-10*22	0.10			
ポリクアテルニウム-7*23		0.50	0.50	0.50
ポリソルベート60*24	1.00			
シリコーンエマルジョン*25	1.00	0.50	0.50	0.50
ステアリルアルコール*26	3.00	0.50	0.50	0.50
防腐剤	0.90	0.90	0.90	0.90
香料	0.08	0.08	0.08	0.08
脱イオン水	100まで調製			
色測定	平均値			
a値				
処理側	1.20	1.57	2.55	0.18
対照側	1.80	1.64	2.68	0.74
変化	0.60	0.07	0.13	0.56
b値				
処理側	0.20	0.12	1.31	0.45
対照側	1.80	1.28	2.89	0.55
変化	2.00	1.40	1.58	1.00

【0323】

【表3】

実施例10-13シャンプーおよびコンディショナー

	実施例 X	実施例 XI	実施例 XII	実施例 XIII
構成成分	重量%			
ジナトリウム-1,4-ビス (2-スルホステリル) ビフェニル*2	0.50		0.50	1.00
4,4'-ビス[(4- アニノ-6-ビス(2- ヒドロキシエチル)アミノ- 1,3,5-トリアジン-2- イル)アミノ]スチルベン- 2,2'-ジスルホン酸*3		1.00		
セチルアルコール*16			2.50	2.50
L-グルタミン酸*7			0.64	0.64
ポリオキシエチレンステアリル エーテル*27				0.50
ポリクアテルニウム-10*22	0.50	0.50		
ステアラミドプロピル ジメチルアミン*9			2.00	2.00
ステアリルアルコール*26			4.50	4.50
防腐剤			0.53	0.53
香料	0.50	0.50	0.20	0.20
アンモニウムラウレス-3 スルフェート	10.00	10.00		
N-アシル-L-グルタメート トリエタノールアミン*28	4.00	4.00		
コカミドプロピルベタイン*29	4.00	4.00		
コカミドMEA	1.50	1.50		
エチレングリコール ジステアレート*30	2.00	2.00		
DMDMヒダントイン	0.20	0.20		
15/85シリコーン ブレンド*31			4.20	4.20
40/60シリコーン ブレンド*32	2.00	2.00		
モノナトリウムホスフェート	0-1.0	0-1.0		
ジナトリウムホスフェート	0-1.0	0-1.0		
脱イオン水	100まで調製			
色測定	平均値			
a値				
処理側	1.80	0.37	0.76	0.85
対照側	2.03	0.59	1.10	0.92
変化	0.23	0.22	0.34	0.07
b値				
処理側	0.83	0.13	0.04	0.12
対照側	1.66	0.47	0.64	0.63
変化	0.83	0.60	0.60	0.51

【0324】

【表4】

実施例14-16 定着性ヘアスプレーおよびムース

	実施例 XIV	実施例 XV	実施例 XVI
構成成分	重量%		
ジナトリウム-1,4-ビス (2-スルホスチリル) ビフェニル* ²	0.20	0.25	
ポリフィリン* ³³			0.20
変性エチルアルコール	73.25	7.50	7.50
香料	0.20	0.10	0.10
ポリアクリル酸-コー エチルアクリレート-コー ト-ブチルアクリルアミド* ³⁴	6.00		
ポリオクチルアクリルアミド -コーアルキルアクリレート -コーブチルアミノエチル メタクリレート* ³⁵		4.00	4.00
アミノメチルプロパノール* ¹⁵	0.15	0.70	0.70
ジメチコンコポリオール* ³⁶	0.10		
ラウラミドDEA	0.10		
ラウレス-23		0.20	0.20
ラウレス-7		0.10	0.10
プロピレングリコール		0.10	0.10
防腐剤		0.10	0.10
イソブタン/プロパン		7.00	7.00
脱イオン水	100まで調整		
色測定	平均値		
a 値			
処理側	1.31	1.30	1.10
対照側	1.66	1.14	1.25
変化	0.35	0.16	0.15
b 値			
処理側	4.25	0.38	0.32
対照側	5.30	1.16	1.23
変化	1.05	0.78	0.91

【0325】

定義

*1 1,4-ビス(2-シアノスチリル)ベンゼン: ウルトラフオアRN (BASF)。

*2 ジナトリウム-1,4-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル: チノバルCBX (Ciba Geigy)。

*3 4,4'-ビス[(4-アニリノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸: チノバルUNPA-GX (Ciba Geigy)。

*4 4,4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベン: TICから入手可能

- *5 カルボマー956:カルボボール980 (BF Goodrich)
- *6 クエン酸;無水クエン酸 (Haarman & Reimer)。
- *7 L-グルタミン酸:化粧品等級のL-グルタミン酸。Ajinomotoにより入手。
- *8 オクチルメトキシシンナメート:ISPから入手可能
- *9 ステアラミドプロピルジメチルアミン:アミドアミンMPS (Nikko)
- *10 シリコーンエマルジョン:SM-2169 (G.E.)

【0326】

- *11 2-(4-スチリル-3-スルホフェニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール:チノバルRBS (Ciba Specialty Chemicals)
- *12 1-(4-アミドスルホニルフェニル)-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン:ブランコフォアDCB (Bayer)
- *13 2,4-ジメトキシ-6-(1'-ピレニル)-1,3,5-トリアジン:Ciba Geigyから入手可能
- *14 アクリレート/ステアレス-20メタクリレートコポリマー:アキュリン (Rohm & Haas)
- *15 アミノメチルプロパノール:AMP-レギュラー (Angus)
- *16 セチルアルコール:コノールシリーズ (Shinthon Rika)
- *17 セチルヒドロキシエチルセルロース:ポリスルフ67 (Aqualon)
- *18 ラウリルメチルグルセス-10ヒドロキシプロピルジモニウムクロリド:グルクアット125 (Amerchol)
- *20 ペンタエリトリールテトラソステアレート:KAK PTI (Kokyu alcohol)

【0327】

- *21 ポリエチレングリコール:WSR N-10 (Amerchol)
- *22 ポリクアテルニウム-10:UCAREポリマーLR400 (Amerchol)
- *23 ポリクアテルニウム-7:メルクアットS (Calgon)
- *24 ポリソルベート:トウイーン60 (ICI)

- * 25 シリコンエマルジョン：X65-4829 (Tosil/GE)
- * 26 ステアリルアルコール：コノールシリーズ (Shinohon Rika)
- * 27 ポリオキシエチレンステアリルエーテル：Brj-721 (ICI)
- * 28 N-アシル-L-グルタメートトリエタノールアミン：CT12S (Ajinomoto)
- * 29 コカミドプロピルベタイン：テゴベタイン (Th. Goldschmidt AG)
- * 30 エチレングリコールジステアレート：EGDS (Th. Goldschmidt AG)

【0328】

- * 31 15/85シリコンブレンド：Shinetsuから入手可能
- * 32 40/60シリコンブレンド：SE76 (G.E.)
- * 33 ポルフィリン：(Wako)
- * 34 ポリアクリル酸-コ-エチルアクリレート-コ-ブチルアクリルアミド：ウルトラホールド (BASF)
- * 35 ポリオクチルアクリルアミド-コ-アルキルアクリレート-コ-ブチルアミノエチルメタクリレート：アンフォマー28-4910 (National Starch)
- * 36 ジメチコンコポリオール：SH3746 (Dow Corning)
- * 37 加水分解コラーゲン：ペプテイン2000 (Hormel)
- * 38 ビタミンE：Eミックス-d (Eisai)
- * 39 パンテノール：Rocheから入手可能
- * 40 パンテニルエチルエーテル：Rocheから入手可能

【0329】

調製方法

前記のような実施例I~XVIの組成物は、当業界で周知の従来の方法により調製し得る。適切な方法を以下に記載する。

実施例IおよびIIのヘアスプレーを以下のように適切に製造する：水、カルボマー956、蛍光増白剤ウルトラフォアRNまたはチノバルCBS-Xを室温で混合する。ジメチルポリシロキサンエマルジョンSM2169を付加する。トリ

ブレンダーおよびミルを用いて、物質を適正に分散させる。その後、残りの構成成分を攪拌しながら付加する。

【0330】

実施例ⅠⅠⅠ、ⅠⅣおよびⅤのヘアスプレーを以下のように適切に製造する：水、ステアラミドプロピルジメチルアミン、グルタミン酸、セチルおよびステアリルアルコールを70℃より高温で加熱した後、徐々に室温に冷却させる。シリコンエマルジョンを付加する。トリブレンダーおよびミルを用いて、物質を適正に分散させる。その後、残りの構成成分を攪拌しながら付加する。

【0331】

実施例ⅤⅠのヘアローションを以下のように適切に製造する：アクリレート／ステアレスー20メタクリレートコポリマーを室温で水中のアミノメチルプロパノールを用いて中和する。その後、ポリクアテルニウムー10およびポリオキシエチレングリコールを付加する。混合物を60℃より高い温度まで加熱し、セチルアルコール、ステアリルアルコールおよびポリソルベート60を付加する。50℃以下に冷却後、残りの構成成分を攪拌しながら付加し、次に約30℃に冷却する。

【0332】

実施例ⅤⅠⅠ、ⅤⅠⅠⅠおよびⅠⅩのヘアローションを以下のように適切に製造する：水中にセチルヒドロキシエチルセルロースおよびポリクアテルニウムー10またはポリクアテルニウムー7を室温で分散させる。その後、ポリオキシエチレングリコールを付加する。混合物を60℃より高温まで加熱し、セチルアルコール、ステアリルアルコールおよびラウリルメチルグルセスー10ヒドロキシプロピルジモニウムクロリドを付加する。50℃以下に冷却後、残りの構成成分を攪拌しながら付加し、次に約30℃に冷却する。

【0333】

実施例ⅩおよびⅩⅠのシャンプーを以下のように適切に製造する：水、アンモニウムラウレスー3スルフェート、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ココアミドMEAおよびエチレングリコールジステアレート75℃より高温で加熱し、次に徐々に室温に冷却する。ポリクアテルニウムー10を別個に35℃

で水中に分散させる。前記の2つを一緒に混合し、残りの構成成分を攪拌しながら付加する。

【0334】

実施例XIIIのコンディショナーを以下のように適切に製造する：水、ステアラミドプロピルジメチルアミン、グルタミン酸、セチル、ステアリルアルコールを70℃より高温で加熱し、次に徐々に室温に冷却する。ジナトリウム-1,4'-ビス(2-スルホステリル)ビスフェニル、シリコーンブレンドを付加する。この後、残りの構成成分を攪拌しながら付加する。

【0335】

実施例XIIIのコンディショナーを以下のように適切に製造する：水、ステアラミドプロピルジメチルアミン、グルタミン酸、ジナトリウム-1,4'-ビス(2-スルホステリル)ビスフェニルを70℃より高温で加熱する。ポリエチレンオキシドステアリルエーテルを付加する。別個に、水、ステアラミドプロピルジメチルアミン、グルタミン酸、セチル、ステアリルアルコールを混合し、70℃より高温に加熱する。前記の2つの混合物を一緒に混合し、室温に冷却する。残りの構成成分を攪拌しながら付加する。

【0336】

実施例XIVの定着ヘアスプレーを以下のように適切に製造する：毛髪定着性ポリマーを水およびエタノールの一部に溶解する。これに、イソブタン/プロパンブレンド以外の残りの構成成分を付加する。得られた混合物を均質になるまで混合する。最後に、このようにして得られた濃縮物をイソブタン/プロパンブレンドとともにエアゾール缶に詰める。

【0337】

実施例XVおよびXVIのヘアムースを以下のように適切に製造する：毛髪定着性ポリマーを水の一部に溶解する。これに、イソブタン/プロパンブレンド以外の残りの成分を付加する。得られた混合物を均質になるまで混合する。最後に、このようにして得られた濃縮物をイソブタン/プロパンブレンドとともにエアゾール缶に詰める。

【0338】

色変化の測定方法

上述のような色変化を下記のように測定する。

毛髪の色測定は、15gの平らに伸ばした東洋人の毛髪からなる20cm長のヘアスイッチ（髻）で実施する。同一スイッチを2つの部分に分け、一方を実施例の製品で処理し（処理側）、一方は蛍光増白剤の代わりに水を含入する以外は実施例製品と同一処方物を有する対照製品で処理する（対照側）。両側のヘアスイッチに、同僚の製品を下記に詳述するように適用する。マクベス1500反射測色計（Kollmorgen Corporation）によりまたはミニスキャンXE分光光度計（Hunter Associates Laboratory）で、a値およびb値の測定を実行する。各測定は少なくとも3回反復し、平均を出す。

【0339】

実施例I～Vに関しては、実施例製品をヘアスイッチの一方に適用する。一方に対照製品を噴霧する。乾燥後、毛髪の色を測定する。

【0340】

実施例VI～IXの各々に関しては、実施例製品をヘアスイッチの一方に適用する（ALSにより2回、予備清浄化し、使用前に一晩乾燥する）。ヘアスイッチの一方に対照製品を適用する。乾燥後、毛髪の色を測定する。

【0341】

実施例X～XIIIの各々に関しては、実施例製品をヘアスイッチの一方に30秒間適用し、30秒間水で濯ぐ。ヘアスイッチの一方に対照製品を30秒間適用し、30秒間水で濯ぐ。乾燥後、毛髪の色を測定する。

【0342】

実施例XIVに関しては、実施例製品を15のヘアスイッチの一方に噴霧する。一方に対照製品を噴霧する。乾燥後、毛髪の色を測定する。

実施例XVおよびXVIに関しては、実施例製品をヘアスイッチの一方に噴霧する。ヘアスイッチの一方に対照製品を適用する。乾燥後、毛髪の色を測定する。

【0343】

実施例I～XVIは多くの利点を有する。例えば、それらは毎日使い得るし、

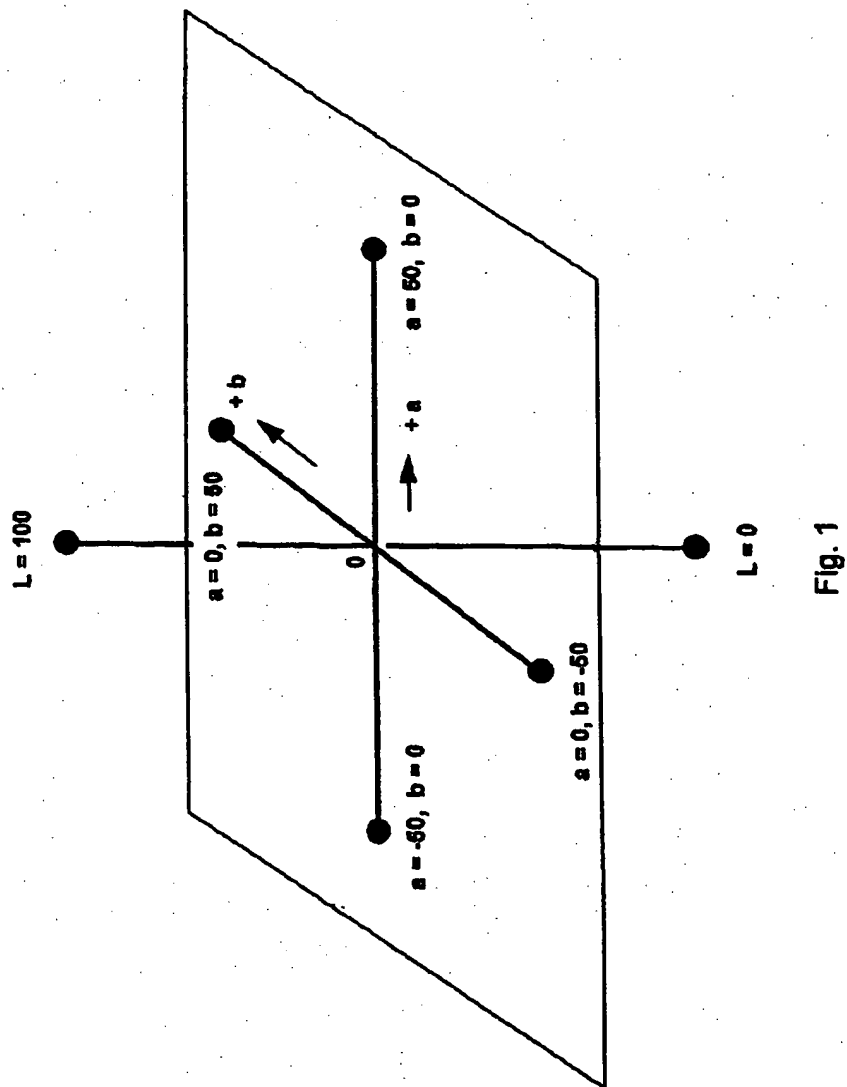
色変化、艶およびUV防護を毛髪に提供する。

本明細書に記載した実施例および実施形態は説明のためだけのものであり、それらの種々の修正または変更は、その精神および範囲を逸脱しない限り、当業者に示唆される、と理解される。

【図面の簡単な説明】

本明細書は、本発明を特に指示しそして明瞭に請求する特許請求の範囲で締めくくられるが、本発明は、色パラメーターを示す「L、a、b色座標」を記載する図1と組合わせて、本記載からよりよく理解される、と考えられる。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No. PCT/US 97/16410	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/13 A61K7/06	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	EP 0 717 978 A (CURTIS HELENE IND INC) 26 June 1996 see claims 1,13,35; examples 35,72
X	GB 2 307 639 A (GEN ELECTRIC) 4 June 1997 cited in the application see page 8, line 3 - page 9, line 14; claims 1-9,11,12
X	US 3 658 985 A (OLSON FRANK WESLEY JR ET AL) 25 April 1972 cited in the application see column 1, line 62 - column 2, line 27; claims 1-13; examples 1-5
	1-25
	1-25
	1-25

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 June 1998	02/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Petersenstr. NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 940-2040, Tx. 31 651 apo nl Fax (+31-70) 940-3010	Authorized officer Veronese, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.
 PCT/US 97/16410

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 746 864 A ((COLGATE PALMOLIVE)) 21 March 1956 cited in the application see column 1, line 11-24 see column 2, line 59 - column 3, line 69 see claims; examples 1-3	1-25
X	US 4 312 855 A (GRAND PAUL S) 26 January 1982 cited in the application see column 5, line 45 - column 7, line 3 see claims; example 11 * Table III *	1-25
E	EP 0 834 303 A (KAO CORP) 8 April 1998 see examples 9,13	1-13, 15-25
X	US 3 577 528 A (EDMAN WALTER W ET AL) 4 May 1971 cited in the application see example 7	1-25
X	GB 1 328 108 A (UNILEVER LTD) 30 August 1973 cited in the application see page 1, line 65-92; claim 6	1
X	CA 1 255 603 A (COSMEPRO INC LAB) 13 June 1989 cited in the application see page 3, line 13 - page 4, line 9; claims 1-16	1-25
X	US 3 810 478 A (OLSON F ET AL) 14 May 1974 see column 5, line 46-52; example 2	1
X	EP 0 733 355 A (KAO CORP) 25 September 1996 see example 2	1-13, 15-25
X	GB 1 368 316 A (OREAL) 25 September 1974 see example 7	1
X	US 4 676 915 A (STELTENKAMP ROBERT J ET AL) 30 June 1987 see example 2	1
X	US 4 126 674 A (MAUSNER JACK J) 21 November 1978 see example 2	1-13, 15-25
1 X	EP 0 754 443 A (WELLA AG) 22 January 1997 see claims; examples 26-34	1-13, 15-25
1	-/-	

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/US 97/16410

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 06409 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 31 March 1994 see examples 1,2	1-13, 15-25
X	US 3 592 581 A (SHANSKY ALBERT ET AL) 13 July 1971 see column 9, line 60-70	1-25
X	US 4 938 954 A (GROSS PAUL ET AL) 3 July 1990 see example 5	1-25
X	WO 97 18795 A (OREAL ;AUDOUSSET MARIE PASCALE (FR); MONDET JEAN (FR)) 29 May 1997 see page 13, line 9-20; example 2	1-25
X	DE 26 32 810 A (HENKEL KGAA) 26 January 1978 see examples	1-13, 15-25
X	EP 0 087 060 A (FABER CASTELL A W) 31 August 1983 see example 5	1-25
A	GB 759 385 A (GILLETTE COMPANY) 17 October 1956 see page 2, line 30-70	1-25
A	EP 0 336 709 A (DOW CORNING) 11 October 1989 see claims 2,5,20-22	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/16410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0717978 A	26-06-1996	US 5589177 A	31-12-1996
		AU 4026395 A	13-06-1996
		AU 688632 B	12-03-1998
		AU 4027195 A	13-06-1996
		CA 2163854 A	07-06-1996
		CN 1138982 A	01-01-1997
		FI 955866 A	07-06-1996
		NO 954916 A	07-06-1996
		NZ 280599 A	27-07-1997
		ZA 9510058 A	04-06-1996
GB 2307639 A	04-06-1997	DE 19646804 A	22-05-1997
		FR 2741261 A	23-05-1997
		JP 9183714 A	15-07-1997
US 3658985 A	25-04-1972	AT 302534 A	15-09-1972
		BE 753955 A	31-12-1970
		CH 531884 A	31-12-1972
		DE 2034295 A	11-02-1971
		DK 125620 B	19-03-1973
		FR 2053194 A	16-04-1971
		GB 1307644 A	21-02-1973
		NL 7011176 A	01-02-1971
		SE 351564 B	04-12-1972
		ZA 7004430 A	23-02-1972
GB 746864 A		BE 522974 A	
		FR 1094336 A	18-05-1955
US 4312855 A	26-01-1982	US 3875071 A	01-04-1975
		US 3832310 A	27-08-1974
		AR 196483 A	06-02-1974
		AT 322708 B	10-06-1975
		AU 3452671 A	19-04-1973
		BE 775158 A	01-03-1972
		CA 970909 A	15-07-1975
		CA 955390 A	01-10-1974
		DE 2155224 A	18-05-1972
		FR 2114751 A	30-06-1972
		GB 1357960 A	26-06-1974

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 97/16410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4312855 A		NL 7115801 A SE 401608 B US 3703480 A US 3726815 A	18-05-1972 22-05-1978 21-11-1972 10-04-1973
EP 0834303 A	08-04-1998	DE 19640792 C DE 19640831 C	05-03-1998 05-03-1998
US 3577528 A	04-05-1971	DE 1617808 A GB 1152972 A NL 6703673 A	08-04-1971 21-05-1969 28-11-1967
GB 1328108 A	30-08-1973	DE 2064591 A	15-07-1971
CA 1255603 A	13-06-1989	NONE	
US 3810478 A	14-05-1974	CA 1020464 A GB 1414243 A	08-11-1977 19-11-1975
EP 0733355 A	25-09-1996	DE 19509981 A JP 8259426 A US 5635461 A	19-09-1996 08-10-1996 03-06-1997
GB 1368316 A	25-09-1974	AT 327395 B AU 471629 B AU 3470271 A BE 774082 A CA 968711 A CH 564347 A DE 2151789 A FR 2111698 A LU 61889 A NL 7114310 A US 3989447 A	26-01-1976 29-04-1976 03-05-1973 18-04-1972 03-06-1975 31-07-1975 20-04-1972 09-06-1972 28-06-1972 21-04-1972 02-11-1976
US 4676915 A	30-06-1987	IN 172493 A US 4682982 A US 4619775 A AT 395161 B AU 5847686 A	04-09-1993 28-07-1987 28-10-1986 12-10-1992 24-12-1986

Form PCT/ISA/E10 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No.
PCT/US 97/16410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4676915 A		BE 904932 A	16-12-1986
		BR 8602787 A	10-02-1987
		DE 3619807 A	18-12-1986
		DK 283386 A	18-12-1986
		EG 17896 A	30-10-1992
		FI 862521 A,B	18-12-1986
		FR 2583425 A	19-12-1986
		GB 2176814 A,B	07-01-1987
		IN 171622 A	28-11-1992
		IN 171860 A	23-01-1993
		JP 61291675 A	22-12-1986
		KR 9405274 B	15-06-1994
		LU 86475 A	13-01-1987
		NL 8601562 A	16-01-1987
		PT 82755 B	13-10-1987
		SE 8602608 A	18-12-1986
		AT 127186 A,B	15-07-1993
		AU 594337 B	08-03-1990
		AU 5723286 A	20-11-1986
		AU 616387 B	31-10-1991
		AU 8192287 A	09-06-1988
		BE 904782 A	17-11-1986
		BE 1000498 A	27-12-1988
		CA 1335206 A	11-04-1995
		CA 1284254 A	21-05-1991
		CH 677856 A,B	15-07-1991
		CH 675439 A	28-09-1990
		DE 3615500 A	20-11-1986
		DE 3740193 A	16-06-1988
		FR 2581992 A	21-11-1986
		FR 2609040 A	01-07-1988
		GB 2178028 A,B	04-02-1987
		GB 2198462 A,B	15-06-1988
		IE 59149 B	12-01-1994
		JP 61293285 A	24-12-1986
		JP 63170496 A	14-07-1988
		LU 86428 A	05-12-1986
		LU 87060 A	14-07-1988
		NL 8601258 A	16-12-1986
		NL 8702953 A	01-07-1988

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/16410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4676915 A		SE 8602188 A	17-11-1986
		SE 8704852 A	09-06-1988
		US 4764291 A	16-08-1988
		US 4714559 A	22-12-1987
		US 4715970 A	29-12-1987
US 4126674 A	21-11-1978	AR 218450 A	13-06-1980
		AU 508026 B	06-03-1980
		AU 2504877 A	16-11-1978
		BR 7702988 A	20-12-1977
		CA 1091585 A	16-12-1980
		DE 2721278 A	24-11-1977
		FR 2350835 A	09-12-1977
		JP 1391716 C	23-07-1987
		JP 53004010 A	14-01-1978
		JP 61054767 B	25-11-1986
EP 0754443 A	22-01-1997	DE 19525821 A	16-01-1997
		ES 2098208 T	01-05-1997
		JP 9030937 A	04-02-1997
WO 9406409 A	31-03-1994	AU 4928393 A	12-04-1994
		CN 1089830 A	27-07-1994
		MX 9305746 A	31-05-1994
		US 5580494 A	03-12-1996
		ZA 9306928 A	20-03-1995
US 3592581 A	13-07-1971	NONE	
US 4938954 A	03-07-1990	DE 3725080 A	09-02-1989
		DE 3864936 A	24-10-1991
		WO 8900845 A	09-02-1989
		EP 0301197 A	01-02-1989
		JP 2515149 B	10-07-1996
		JP 2500105 T	18-01-1990
WO 9718795 A	29-05-1997	FR 2741530 A	30-05-1997
		CA 2211797 A	29-05-1997
		EP 0808150 A	26-11-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 97/16410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9718795 A		JP 10502945 T	17-03-1998
DE 2632810 A	26-01-1978	NONE	
EP 0087060 A	31-08-1983	DE 3204636 A JP 58198410 A	25-08-1983 18-11-1983
GB 759385 A		NONE	
EP 0336709 A	11-10-1989	US 4866152 A CA 1337524 A JP 2011662 A JP 2542077 B US 4982603 A US 4962177 A	12-09-1989 07-11-1995 16-01-1990 09-10-1996 08-01-1991 09-10-1990

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(71)出願人 ONE PROCTER & GAMBLE
E PLAZA, CINCINNATI,
OHIO, UNITED STATES
OF AMERICA

(72)発明者 ティアン, ミンミン
日本国兵庫県神戸市東灘区魚崎西町4-2
-41 ナンバー 203

(72)発明者 マオ, シャン クエン
日本国兵庫県神戸市東灘区住吉本町2-23
-13

Fターム(参考) 4C083 AB282 AC012 AC072 AC102
AC122 AC302 AC342 AC442
AC512 AC542 AC582 AC642
AC692 AC712 AC782 AC792
AC841 AC851 AD021 AD042
AD071 AD072 AD092 AD152
AD282 AD432 AD662 BB53
CC33 CC36 CC38 DD08 DD23
DD27 EE06 EE26 EE29